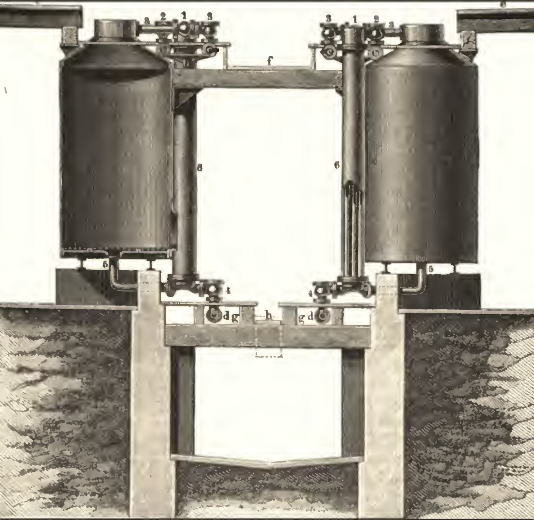


Handwörterbuch der chemie

Albert Ladenburg, Albert Matzdorff

ARTES VERITAS SCIENTIA
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM CIRCUMSPICE
READING
ROOM

Digitized by Google

QD
4
.L154

Digitized by Google

Digitized by Google

ENCYKLOPÆDIE

DER

NATURWISSENSCHAFTEN

HERAUSGEGEBEN

VON

PROF. DR. W. FÖRSTER, PROF. DR. A. KENNGOTT,
PROF. DR A. LADENBURG, DR. ANT. REICHENOW,
PROF. DR. SCHENK, GEH. SCHULRATH DR. SCHLÖMILCH,
PROF. DR. W. VALENTINER, PROF. DR. A. WINKELMANN,
PROF. DR. G. C. WITTSTEIN.

II. ABTHEILUNG.

III. THEIL:

HANDWÖRTERBUCH DER CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

PROFESSOR DR. LADENBURG.

BRESLAU,
VERLAG VON EDUARD TREWENDT.
1888.

HANDWÖRTERBUCH

DER

39336

CHEMIE

HERAUSGEGEBEN

VON

PROFESSOR DR. LADENBURG.

UNTER MITWIRKUNG

VON

DR. AHRENS-BRESLAU, DR. BEREND-KIEL, PROF. DR. BIEDERMANN-BERLIN, PROF. DR. DRECHSEL-LEIPZIG, DR. DREHSCHMIDT-BERLIN, PROF. DR. EMMERLING-KIEL, PROF. DR. ENGLER-KARLSRUHE, PROF. DR. HANTSCH-ZÜRICH, PROF. DR. HEUMANN-ZÜRICH, PROF. DR. JACOBSEN-ROSTOCK, PROF. DR. NIETZKI-BASEL, PROF. DR. PRINGSHEIM-BERLIN, PROF. DR. v. RICHTER-BRESLAU, DR. RÜGHEIMER-KIEL, PROF. DR. SALKOWSKI-BERLIN, DR. STOEHR-KIEL, PROF. DR. TOLLENS-GÖTTINGEN, PROF. DR. WEDDIGE-LEIPZIG, PROF. DR. E. WIEDEMANN-ERLANGEN.

MIT HOLZSCHNITTEN.

SECHSTER BAND.

BRESLAU,
VERLAG VON EDUARD TREWENDT.
1888.

Digitized by Google

Das Recht der Uebersetzung bleibt vorbehalten.

Digitized by Google

Kohlenhydrate*) (1—9). Mit dem Namen »Kohlenhydrate« (s. auch w. u.), welchen vielleicht C. SCHMIDT (10a) zuerst gebraucht hat, bezeichnet man seit lange eine äusserst wichtige Gruppe von Substanzen, welche besonders in den Pflanzen

---

*) A. Kohlenhydrate im Allgemeinen. a) Lehr- und Handbücher: 1) R. SACHSSE, Die Chemie und Physiologie der Farbstoffe, Kohlenhydrate nnd Proteïnsubstanzen. Leipzig 1877. 2) E. v. LIPPMANN, Die Zuckerarten und ihre Derivate. Brannsehweig 1882. 3) R. FRÜHLING n. J. SCHULZ, Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Prodnkte, Nebenprodnkte nnd Hilfssubstanzen. 3. Aufl. Brannschweig 1885. 4) H. LANDOLT, Das optische Drehungsvermögen organischer Substanzen. Braunsehweig 1879. 5) GMELIN-KRAUT, Handbnch der Chemie. 7. Bd. 1. Abth. 4. Anfl. Heidelberg 1862. 6) F. BEILSTEIN, Handbuch der organischen Chemie. 2. Aufl. Hambnrg u. Leipzig. 7) v. FEHLING-HELL, Handwörterbuch der Chemie. 8) A. WURTZ, Dictionnaire de Chimie pure et appliquée mit Supplement. 9) J. SACHS, Vorlesungen üb. Pflanzenphysiologie. Leipz. 1882. 10) J. REINKE, Lehrbneh d. allgemeinen Botanik. Berlin 1880. — b) Periodisch erscheinende specielle Uebersichten. Ausser den allgemeinen Jahresberiehten s. bes. STAMMER's Jahresber. d. Znekerfabrikation u. ferner v. LIPPMANN halbjährlich erscheinende Berichte in d. dtschen. Zuckerindustrie. Einzelcitate: 10a) C. SCHMIDT, Ann. Chem. Pharm. 51, pag. 30 (1844). 11) SACHS, s. Cit. 9. 12) REINKE, s. Cit. 10, pag. 472. 13) E. ERLENMEYER, Ber. d. d. eh. Ges. 10, pag. 634. 14) A. BAEYER, Ber. 3, pag. 68. 15) A. WURTZ, Ber. 5, pag. 534. 16) J. REINKE, Ber. 14, pag. 2148. 17) MORI, Jahresber. Chem. 1882, pag. 1143. 18) ARTH. MEYER, Botan. Zeit. 1886, No. 5—8. Separ.-Abdr., pag. 12. 19) A. GIRARD, Ber. 17, Ref. pag. 17, 609. 19a) BALLO, Ber. 17, pag. 6. 20) C. NÄGELI, Die Stärkekörner in Pflanzenphysiologische Untersuchungen von NÄGELI u. CRAMER. Monographie. Zürich 1858, z. B. Taf. 20. 21) R. FITTIG, Ueber die Constitution der sogen. Kohlenhydrate. Festschrift. Tübingen 1871. 21a) v. LIPPMANN, Zeitschr. d. Ver. f. d. Rübenz.-Ind. d. deutsch. R. 37. Bd., pag. 388. 22) H. KILIANI, Ber. 18, pag. 3066; 19, pag. 221, 1914. 23) EMMERLING u. WAGNER, Ann. d. Chem. u. Pharm. 204, pag. 27. 24) ZINCKE u. THÖRNER, Ber. 13, pag. 641. 25) B. TOLLENS, Ber. 16, pag. 921; COLLEY, Compt. rend. 70, pag. 403. 26) PFEIFFER u. TOLLENS, Ann. Chem. 210, pag. 285; HÖNIG u. ROSENFELD, Ber. 12, pag. 45 und viele Andere. 27) MUSCULUS u. MEYER, Bull. soc. chim. (2) 35, pag. 370. 28) NÄGELI, Ann. Chem. 173, pag. 223; DIECK u. TOLLENS, Ann. Chem. 198, pag. 247. 29) SCHEIBLER, Ber. 18, pag. 646. 30) MICHAEL, Ber. 14, pag. 2101. 31) VAN T'HOFF, La chimie dans l'espace. Rotterdam 1875; Die Lagerung der Atome im Raum. Deutsch von HERRMANN. Brannschweig 1877. 32) LEBEL, Bull. Soc. chim. (2) 22, pag. 337. 33) LÖWIG, Journ. f. pr. Chem. 83, pag. 135. 34) BRUNNER, Ber. 3, pag. 974. 35) LIEBERMANN, Ber. 10, pag. 2095; VALENTE, Jahresber. Ch. 1880, pag. 1017; s. anch GMELIN-KRAUT, Handb. 7, pag. 742. 36) RENARD, Ann. de Chimie et de Physique (5) 17, pag. 311, 324, 331; HENNINGER, Ber. 8, pag. 1345; 9, pag. 449. 37) E. FISCHER, Ber. 20, pag. 833, 1092. 37a) GRIMAUX, Compt. rend. 104, pag. 1276; cit. nach Ber. 20, Ref. pag. 366. 38) BUTTLEROW, Ann. Chem. Pharm. 120, pag. 295. 39) TOLLENS,

vorkommen, welche, wie z. B. Stärke oder Zucker, den grösseren Theil der Trockensubstanz der Organe und wie die Cellulose das eigentliche Baumaterial der Pflanzen ausmachen.

Ber. 15, pag. 1629; 16, pag. 1917; Landwirthschaftliche Versuchs-Stationen 29, pag. 355. 40) LOEW, Journ. pr. Chem. (2) 33, pag. 321; 34, pag. 51. 41) WEHMER u. TOLLENS, Ber. 19, pag. 707, 2135. 41a) MAQUENNE, Bull. soc. chim. (2) 37, pag. 298. 42) CARIUS, Ann. Chem. Pharm. 136, pag. 323. 42a) THÉNARD, Compt. rend. 78, pag. 219. 43) RENARD, Ber. 14, pag. 1206. 43a) BERTHELOT, Essai de mécanique chimique 2, pag. 379. 44) ROSENSTIEHL, Compt. rend. 54, pag. 178; Zeitschr. f. Chem. 1862, pag. 279. 44a) COLLEY u. VACHOWITCH, Bull. Soc. chim. (2) 35, pag. 326. 45) v. WACHTEL, KOHLRAUSCH's Organ des Centralvereins für Rübenz.-Ind. in d. Oesterr.-Ung. Monarchie 15, pag. 340; s. auch v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 203. 46) DEMOLE, Bull. Soc. chim. (2) 32, pag. 490; s. dagegen BERTHELOT, ebend. 34, pag. 82. 47) MUSCULUS, Bull. soc. chim. (2) 18, pag. 67; MUSCULUS u. MEYER, ebend. 35, pag. 368; HÖNIG u. SCHUBERT, Ber. 19, Ref. pag. 748. 48) GAUTIER, Bull. soc. chim. (2) 22, pag. 145; Ber. 7, pag. 1549. 49) LANDOLT, opt. Dreh.-Verm., pag. 162, 167. 50) HÖLZER, Ber. 15, pag. 1937, woselbst andere Citate; J. DE MONTGOLFIER, Bull. Soc. chim. (2) 22, pag. 489; s. LANDOLT, opt. Dreh.-Verm , pag. 43. 51) KRECKE, Journ. pr. Ch. (2) 5, pag. 6. 52) TH. THOMSEN, Ber. 13, pag. 2169; 14, pag. 29, 134, 807 u. s. w. 53) LANDOLT, Ber. 14, pag. 296, 1048. 54) FRANKLAND, Phil. Magazine (4) 32, pag. 186. 55) v. RECHENBERG, Journ. pr. Ch. (2) 22, pag. 1, 226. 56) STOHMANN, Journ. pr. Chem. (2) 19, pag. 115; 31, pag. 273. 57) BERTHELOT u. VIEILLE, Bull. Soc. chim. (2) 43, pag. 262; Ber. 18, Ref. pag. 44; 19, Ref. pag. 477. 57a) Dieselb., Bull. Soc. chim. (2) 47, pag. 869. 58) STOHMANN, Cit. 56, pag. 291. 58a) DANILEWSKY, Ber. 19, pag. 265; daselbst nach PFLÜGER's Arch. f. Phys. 36, pag. 230. 59) RECHENBERG, Journ. pr. Ch. (2) 22, pag. 223. — B. Dextrose. 60) BUIGNET, Ann. chim. phys. (3) 61, pag. 233; FRESENIUS, Ann. Chem. Pharm. 101, pag. 219; BEYER, Landw. Vers.-Stat. 7, s. a. SACHSSE, Farbstoffe, Kohlenhydrate etc., pag. 194. 61) F. MACH, Jahresb. d. Chem. 1869, pag. 892; DINGLER's polyt. Journ. 233, pag. 167. 62) GIRARD, Ber. 17, Ref. pag. 17. 63) NEUBAUER, FRESENIUS' Zeitschr. f. analyt. Chem. 12, pag. 39. 64) GORUP-BESANEZ, Ber. 4, pag. 906. 65) WILSON, Ber. 9, pag. 1835; Jahresber. f. Ch. 1878, pag. 952; BOUSSINGAULT, Compt. rend. 83, pag. 978. 66) HERRMANN u. TOLLENS, Ann. Chem. 230, pag. 50. 67) SIEBEN, Zeitschr. d. Vereins für d. Rübenzucker-Industrie d. deutsch. Reichs 34, pag. 837, 866; Centralbl. f. Agricultur-Chemie 1885, pag. 134. 68) HOPPE-SEYLER, Physiolog. Chemie. Berlin 1881, pag. 430. 69) FISCHER u. BÖDECKER, Ann. Chem. Pharm. 117, pag. 111. 70) DE BARY, HOPPE-SEYLER's Medic.-chem. Unters., pag. 72. 71) HOPPE-SEYLER, Handb. d. phys. chem. Analyse 1883, pag. 301. 72) WEHMER, Inaugural-Dissert. Göttingen 1886, pag. 40. 73) WEHMER u. TOLLENS, Ber. 19, pag. 707. 74) SEEGEN u. KRATZSCHMER, PFLÜGER's Arch. f. Physiologie 22, pag. 206. 75) ROCHLEDER, Journ. pr. Chem. 71, pag. 414; 72, pag. 387. 76) SCHMIDT, Ann. Chem. 119, pag. 92; HESSE, ebend. 176, pag. 114. 77) SCHMIDT, Ann. Chem. 119, pag. 97; HESSE, ebend. 176, pag. 112. 78) v. LIPPMANN, Ber. 12, pag. 1648. 79) ROCHLEDER u. SCHWARZ, Ann. Chem. 87, pag. 186; ZWENGER, ebend. 90, pag. 76. 80) HLASIWETZ u. GRABOWSKI, Ann. Chem. Pharm. 141, pag. 329. 81) TIEMANN u. HAARMANN, Ber. 7, pag. 608. 82) LIEBERMANN, Ber. 18, pag. 1974. 83) WEHMER, s. Cit. 72, pag. 30; Ders. u. TOLLENS, Ber. 19, pag. 708. 84) KAYSER, Ber. 17, pag. 2232. 85) ROCHLEDER u. L. MEYER, Journ. f. pr. Chem. 74, pag. 4. 86) STENHOUSE, Ann. Chem. 98, pag. 171. 87) ROCHLEDER, Wien. Akad. Ber. 48, pag. 236. 87a) STENHOUSE, Ann. Chem. 91, pag. 256. 88) KAYSER, Ber. 18, pag. 3424. 89) HLASIWETZ, Journ. pr. Ch. 65, pag. 419. 90) HESSE, Ann. Chem. 176, pag. 114; 192, pag. 173. 91) BERTAGNINI, Ann. Chem. 92, pag. 110. 92) KOSMANN, Journ. de Pharm. (3) 38, pag. 81. 93) OVERBECK, Arch. der Pharm. (2) 77, pag. 135. 94) BOLLEY, Ann. Chem. 91, pag. 120; ROCHLEDER, Journ. pr. Chem. 85, pag. 283. 95) SPIRGATIS, Ann. Chem. 116, pag. 305. 96) ZWENGER u. KIND, Ann. Chem. 118, pag. 149. 97) ROCHLEDER u. KAWALIER, Journ. pr. Ch. 74, pag. 9. 98) STRECKER, Ann. Chem. Pharm. 90, pag. 342. 99) ROCHLEDER u. KAWALIER, Journ. pr. Chem. 74, pag. 36, s. auch pag. 399. 100) SACHSSE, Farbst. u. Kohlenh., pag. 188. 101) SCHIFF, Ann. Chem. 170, pag. 74. 102) WEHMER u. TOLLENS, Ber. 19, pag. 707. 103) BÖTTINGER, Ber. 14, pag. 1599.

Digitized by Google

Die Kohlenhydrate finden sich, wenn auch in geringerer Menge ebenfalls im thierischen Körper und hier sind z. B. Zuckerarten und Glycogen zu nennen.

104) Ders., Ann. Chem. 202, pag. 283. 105) ETTI, Ber. 14, pag. 1826. 106) BUIGNET, Ann. chim. phys. (3) 61, pag. 282, 289. 107) BRUNNER u. CHUARD, Ber. 19, pag. 595. 108) Report on Sorghum and Cornstalks. Department of Agricultûre. Special Report No. 38. Washington 1881. S. auch Centralblatt f. Agriculturchemie 1880, pag. 344. 109) SCHWARZ, DINGL. polyt. Journ. 205, pag. 427. 110) NEUBAUER, FRES. Zeitschr. 15, pag. 192. 111) SOXHLET, Journ. pr. Chem. (2) 21, pag. 242. 112) WORM-MÜLLER, Journ. pr. Chem. (2) 26, pag. 83; OTTO, ebend., pag. 87. 113) SOXHLET, Reform u. Zukunft der Stärkezucker-Fabrikation. Separ. Abdr. aus Ztschr. f. Spiritus-Industrie 1884, No. 11. 114) S. die ältere Liter. GMELIN-KRAUT, Cit. 5, pag. 737, 744; SACHSSE, Chem. Centralbl. 1877, pag. 732. 115) SALOMON, Journ. pr. Chem. (2) 28, pag. 85. 116) ALLIHN, Journ. pr. Chem. (2) 22, pag. 94. 117) SEYBERLICH u. TRAMPEDACH, Ber. 20, Ref. pag. 863. 118) MOHR, FRES. Ztschr. 12, pag. 296. 119) HESSE, Ann. Chem. 176, pag. 110. 120) TOLLENS, Ber. 9, pag. 487, 1531. 121) SOXHLET, Ber. 15, pag. 748, 1098. 122) BEHR, Ber. 15, pag. 1104; 16, pag. 985. 123) J. BOUSSINGAULT, Ann. chim. phys. (4) 26, pag. 362. 124) SCHEIBLER, Jahresber. f. Zuckerfabrikation von SCHEIBLER u. STAMMER 1861/62, pag. 194. 125) HESSE, Ann. Chem. 176, pag. 103. 126) ANTHON, DINGL. Journ. 168, pag. 456; 151, pag. 213. 127) MATEGCZEK, Ver. Zeitschr. 25, pag. 885. 128) SOXHLET, Journ. pr. Chem. (2) 21, pag. 250. 129) TOLLENS, Ber. 9, pag. 488. 130) HESSE, Ann. Chem. 176, pag. 106, 108, 109. 131) v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 12. 132) HALSE u. STEINER, STAMM. Jahresber. f. Zuckerfabrikation 1877, pag. 172. 133) TOLLENS, Ber. 9, pag. 1534. 134) BEHR, Ber. 15, pag. 1106. 134a) HERZFELD u. SCHMIDT, Deutsche Zuckerindustrie 1887, pag. 579. 135) SACHSSE, Ber. 4, pag. 836. 136) SALOMON, Ber. 14, pag. 2710. 137) BIOT, Ann. chim. phys. (2) 4, pag. 90. 138) v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 15; LANDOLT, opt. Dreh.-Verm., pag. 211. 139) TOLLENS, Ber. 9, pag. 487, 1531; bes. 17, pag. 2234. 140) HESSE, Ann. Chem. Pharm. 176, pag. 113; SCHMIDT, Ebend. 119, pag. 92. 141) HORSIN-DEON, Bull. Soc. chim. (2) 32, pag. 123. 142) HESSE, Ann. Chem. 192, pag. 172. 143) DEGENER, Ver. Zeitschr. 36, pag. 345 (1886). 144) GÉLIS, Ann. chim. phys. (3) 52, pag. 386; 65, pag. 496; GRAHAM, ebend. 65, pag. 190. 145) PELIGOT, Ann. chim. phys. (2) 67, pag. 172; VÖLCKEL, Ann. Chem. Pharm. 75, pag. 59; 85, pag. 74; POHL, Journ. pr. Chem. 82, pag. 148. 146) REICHENBACH, Ann. Chem. Pharm. 49, pag. 3; VÖLCKEL, POHL, s. Cit. 145. 147) SCHIFF, Ber. 20, pag. 540. 148) THÉNARD, Compt. rend. 52, pag. 795. 149) MUNK, Zeitschr. f. phys. Chem. 1, pag. 357. 150) LINNEMANN, Ann. Chem. Pharm. 123, pag. 136; DEWAR, Zeitschr. f. Chem. 1870, pag. 413; BOUCHARDAT, Bull. Soc. chim. (2) 16, pag. 38; KRUSEMAN, Over de betrekkingen tusschen Levulose en Manniet. Haarlem 1876, pag. 38; Ber. 9, pag. 1465. 151) SCHEIBLER, Ber. 16, pag. 3010. 152) PELIGOT, Ann. Chim. phys. (2) 67, pag. 170. 153) MUSCULUS u. ARTH. MEYER, Ber. 14, pag. 850. 154) HÖNIG u. SCHUBERT, Ber. 19, Ref. pag. 748. 155) MALAGUTI, Ann. chim. phys. (2) 59, pag. 407; TOLLENS, v. GROTE u. KEHRER, Ann. Chem. 206, pag. 207, woselbst andere Citate; CONRAD u. GUTHZEIT, Ber. 19, Ref. pag. 2569. 156) GAUTIER, Ber. 7, pag. 1549. 157) EMMERLING u. LOGES, Ber. 14, pag. 1005; 16, pag. 838. 157a) HENRY, Ber. 14, pag. 2272; BREUER u. ZINCKE, Ber. 13, pag. 638. 158) ROCHLEDER u. KAWALIER, Journ. pr. Chem. 94, pag. 403. 159) HOPPE-SEYLER, Ber. 4, pag. 346. 160) KILIANI, Ber. 15, pag. 700. 161) NENCKI u. SIEBER, Journ. pr. Chem. (2) 24, pag. 498. 162) ROCHLEDER u. KAWALIER, Journ. pr. Chem. 72, pag. 403. 163) PELIGOT, Ann. Chem. Pharm. 30, pag. 75. 164) MULDER, Ann. Chem. Pharm. 36, pag. 260. 165) REICHARDT, Zeitschr. f. Chem. 1870, pag. 404. 166) v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 22. 167) KILIANI, Ber. 15, pag. 2960. 168) NENCKI u. SIEBER, Journ. pr. Chem. (2) 26, pag. 4. 168a) POGGIALE, Compt. rend. 42, pag. 198. 169) GAUTIER, Bull. Soc. chim. (2) 31, pag. 530; Ber. 13, pag. 1140. 170) SCHOONBROODT, Compt. rend. 52, pag. 1071. 171) PELIGOT, Ber. 13, pag. 196, 1364. 171a) TANRET, Ber. 18, pag. 500; Bull. Soc. chim. (2) 44, pag. 102. 172) SCHEIBLER, Ber. 13, pag. 2212. 172a) LABORDE, Jahresber. d. Chem. 1874, pag. 883. 173) KILIANI, Ber. 15, pag. 701; TOLLENS, Centralbl. f. Agriculturchemie 1882, pag. 705. 173a) SCHEIBLER, Ber. 16, pag. 2434. 174) CUISINIER, v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 25. 174a) THÉNARD, Compt. rend. 52, pag. 444. 175) RENARD, Ann. chim. phys. (5) 17, pag. 289. 175a) SCHIFF,

Die Kohlenhydrate sind sämmtlich stickstofffrei und enthalten neben dem Kohlenstoff nur noch Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar letztere im Verhältniss

Ann. Chem. 140, pag. 123; SOROKIN, Ber. 19, pag. 298. 176) LIEBIG, Ann. Chem. Pharm. 113, pag. 1; HEINTZ, POGG. Ann. 51, pag. 183. 177) HORNEMANN, Journ. pr. Chem. 89, pag. 304. 178) KILIANI, Ann. Chem. 205, pag. 172. 179) HLASIWETZ u. HABERMANN, Ann. Chem. 155, pag. 122; 156, pag. 253. 180) KILIANI, Ann. Chem. 205, pag. 182; Ders. u. KLEEMANN, Ber. 17, pag. 1298. 181) HERZFELD, Ann. Chem. 220, pag. 335, 358. 182) LIEBEN, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, pag. 228; HERRMANN u. TOLLENS, Ber. 18, pag. 1335. 183) MILLON, Compt. rend. 21, pag. 828. 184) TOLLENS, Ber. 16, pag. 921. 184a) HERZFELD, Zeitschr. d. Ver., 37. Bd., pag. 337. 185) HABERMANN u. HÖNIG, Ber. 15, pag. 2624. 186) PFLÜGER's Arch. d. Physiol. 22, pag. 325; Ber. 13, pag. 2096, 2442. 186a) HERZFELD u. BRUHNS, Zeitschr. d. Ver. 36, pag. 110. 187) REICHARDT, Ann. Chem. 127, pag. 297. 188) FELSKO, Ann. Chem. 149, pag. 356. 189) BEYER, Ann. Chem. Pharm. 131, pag. 353. 190) CLAUS, Ann. Chem. Pharm. 147, pag. 115. 191) SMOLKA, Ber. 20, pag. 167. 191a) BOUTROUX, Compt. rend. 102, pag. 927. 192) HÖNIG u. ROSENFELD, Ber. 10, pag. 871. 192a) BROWN, Chem. News 25, pag. 249; cit. nach Zeitschr. d. Ver. 23, pag. 54; BERTHELOT, Compt. rend. 87, pag. 949. 193) BRENDECKE, Arch. d. Pharm. (2) 29, pag. 84. 194) v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 45. 195) PELIGOT, Journ. pr. Chem. 15, pag. 105. 196) SOUBEYRAN, Journ. d. Pharm. (3) 1, pag. 469. 197) DUBRUNFAUT, Ann. chim. phys. (3) 21, pag. 169. 198) FRANCHIMONT, Ber. 12, pag. 1939. 199) STEIN, Ann. Chem. 30, pag. 84. 200) RUBNER, Ber. 18, Ref. pag. 480; SCHMIDT, Ann. Chem. 119, pag. 101. 201) WORM-MÜLLER u. HAGEN, PFL. Arch. 22, pag. 325. 202) FILETI, Ber. 8, pag. 441. 203) SALKOWSKI, Ber. 12, pag. 704. 204) CLAËSSON (KLASON), Journ. pr. Ch. (2) 20, pag. 1, 18. 205) CAREY-LEA, Bull. Soc. chim. (2) 10, pag. 415. 206) AMATO, Ber. 4, pag. 413. 207) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 60, pag. 93; Chimie organ. fondée sur la synthèse 2, pag. 289. 208) SCHÜTZENBERGER u. NAUDIN, Bull. Soc. chim. (2) 12, pag. 107, 204. 209) LIEBERMANN u. HÖRMANN, Ber. 11, pag. 1619. 210) HERZFELD, Ber. 13, pag. 265. 211) DEMOLE, Ber. 12, pag. 1936. 212) BERTHELOT, s. u. a. Ann. chim. phys. (3) 54, pag. 74; GMELIN-KRAUT, Handb. 7, pag. 764; v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 40. 213) COLLEY, Compt. rend. 70, pag. 401. 214) Ders., Compt. rend. 76, pag. 436. 215) MICHAEL, Ber. 12, pag. 2260. 216) Ders., Ber. 15, pag. 1922. 217) Ders., Ber. 14, pag. 2097. 218) Ders., Compt. rend. 89, pag. 355. 219) FISCHER, Ber. 17, pag. 579. 220) Ders., Ber. 20, pag. 824. 221) Ders., Ber. 19, pag. 1920. 222) GRIESS u. HARROW, Ber. 20, pag. 281 223) HINSBERG, Ber. 20, pag. 495. 224) PELIGOT, Journ. pr. Chem. 15, pag. 88; BRUNNER u. A. 225) PASTEUR, Ann. chim. phys. (3) 31, pag 92. 226) ERDMANN u. LEHMANN, Journ. pr. Chem. 13, pag. 111. 227) v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag 45. 228) STÄDELER, Chem. Centralbl. 1854, pag. 930. 229) HÖNIG u. ROSENFELD, Ber. 10, pag. 872; STENHOUSE, Ann. Chem. Pharm. 129, pag. 286. 230) WACHTEL, Organ d. Ver. 15, pag. 340 (1877). 231) v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 47. 232) KILIANI, Ber. 19, pag. 767, 1128. 232a) SCHÜTZENBERGER, Bull. Soc. chim. (2) 36, pag. 144. 233) TROMMER, Ann. Chem. Pharm. 39, pag. 361. 234) FEHLING, Ann. Chem. Pharm. 72, pag. 106. 235) BARRESWILL (Rapport von PELIGOT), Journ. de Pharm. (3) 6, pag. 301. 236) KRAUSE u. SÄDELER, Chem. Centralbl. 1854, pag. 936; RODEWALD u. TOLLENS, Journ. f. Landw. 27, pag. 458; SOXHLET, Journ. pr. Chem. (2) 21, pag. 229. 237) WORM-MÜLLER u. HAGEN, PFL. Arch. 23, pag. 221. 238) v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 50. 239) SOLDAINI, Ber. 9, pag. 1126. 240) PAVY, Zeitschr. d. Ver. 29, pag. 392 (1879). 241) BARFOED, Lehrb. d. qual. organ. Anal. Kopenhagen 1881, pag. 221, Anm. 242) BÖTTGER, Journ. pr. Chem. 70, pag. 432; s. auch v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 51. 243) NYLANDER, Ber. 17, Ref. pag. 232. 244) BRÜCKE, FRES. Zeitschr. 15, pag. 100. 245) KNAPP, Ann. Chem. 154, pag. 252. 246) SACHSSE, Farbstoffe, Kohlenhydrate, pag. 213. 247) LÖWENTHAL, Journ. pr. Chem. 73, pag. 71. 247a) MALY's Jahresber. f. Thierchemie an vielen Stellen. 248) TOLLENS, Ber. 15, pag. 1635. 248a) SEEGEN, Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1872, No. 5; citirt nach SEEGEN, Studien über den Stoffwechsel im Thierkörper. Berlin 1887, pag. 349. 249) Jahresber. d. Zuckerfabr. von SCHEIBLER u. STAMMER 1861/62, pag. 220. 250) CAMPANI, Ber. 4, pag. 415. 251) C. D. BRAUN, FRES. Zeitschr. 4, pag. 185. 252) PENZOLD u. FISCHER, Ber. 16, pag. 657. 253) IHL, Chemiker-Zeit. 9, pag. 231; Ber. 18,

Digitized by Google

des Wassers, d. h. 2 Atome Wasserstoff auf 1 Atom Sauerstoff, so dass man sie empirisch und mnemotechnisch als Kohlenstoff mit Wasser verbunden auffassen kann, was in der Benennung zum Ausdruck kommt.*)

Ref. pag. 128. 254) MOLISCH, Ber. 19, Ref. pag. 746; Monatsh. f. Chem. 7, pag. 198; FRES. Zeitschr. f. anal. Chem. 26, pag. 369, 402. 254a) SEEGEN, FRES. Zeitschr. 26, pag. 402. 254b) MOLISCH, Chem.-Zeit. 11, 1887 Rep., pag. 52. 255) LANDOLT, Opt. Dreh.-Verm., pag. 182. 256) VENTZKE, Journ. f. pr. Ch. 25, pag. 80. 256a) SEEGEN, Centralbl. f. d. med. Wissensch. 1884, No. 43, citirt nach SEEGEN, Studien über den Stoffwechsel. Berlin 1887, pag. 585. 257) BÖDECKER, Jahresber. d. Ch. 1885, pag. 818. 257a) WORM-MÜLLER, Jahresber. d. Ch. 1884, pag. 1650. 258) RODEWALD u. TOLLENS, Cit. 236, pag. 476. 258a) HOPPE-SEYLER, VIRCH. Arch. f. path. Anat. 11, pag. 547; phys. chem. Anal., 3. Aufl., pag. 283. 259) v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 54. 260) SCHIFF, Ann. Chem. Pharm. 104, pag. 330. 261) MÄRCKER, Chem. Centralbl. 1878, pag. 584. 262) ALLIHN, Journ. pr. Chem. (2) 22, pag. 55. 263) KÜHN, Journ. f. Landwirthsch. 1877, pag. 45; E. v. WOLFF, Anleitung z. Unters. landw. wicht. Stoffe, 3. Aufl., Berlin 1875, pag. 199. 264) SOXHLET, Cit. 236, pag. 227. 265) KRUIS, Centralbl. f. Agr.-Ch. 1885, pag. 565; dasselb. nach Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen. 265a) LAGRANGE, Jahresber. d. Zuckerfabrik. 8, pag. 251. 266) F. MEYER, Ber. 17, Ref. pag. 240. 267) MUNK, Ber. 19, Ref. pag. 20. 268) BASWITZ, Ber. 11, pag. 1445. 269) WICKE, Ann. Chem. Pharm. 96, pag. 90. 270) BENCE-JONES, Journ. pr. Ch. 85, pag. 246. 271) FRÜHLING u. SCHULZ, Cit. A. 3, pag. 94. 272) v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 59. 273) ALLIHN, Cit. 62, pag. 63. 274) SOXHLET, Cit. 236, pag. 312. 275) STAHLSCHMIDT, Ber. 1, pag. 141. 276) GENTELE, DINGL. polyt. Journ. 152, pag. 68, 139; STAMMER, DINGL. 158, pag. 40. 277) SOSTMANN, Zeitschr. d. Ver. 22, pag. 170. 278) HEHNER, FRES. Zeitschr. 19, pag. 487. 279) RISCHBIETH u. TOLLENS, Ann. Ch. 232, pag. 196, 201. 280) DRAGENDORFF, Anleit. z. quant. Anal. v. Pflanzenstoffen. Göttingen 1882, pag. 222. 281) GAYON, Bull. Soc. chim. (2) 31, pag. 139. — C. Lävulose und Invertzucker. 282) DRAGENDORFF, Materialien zu einer Monographie des Inulins; KILIANI, Ann. Chem. 205, pag. 162; KRUSEMAN, Over de Betrekkingen tusschen Levulose en Manniet Haarlem. 282a) DUBRUNFAUT, Compt. rend. 42, pag. 803. 283) HÄDICKE u. TOLLENS, Ann. Chem. 238, pag. 308. 284) v. LIPPMANN, Ber. 14, pag. 1509. 285) REIDEMEISTER, Chem. Centralbl. 1880, pag. 808. 286) RICHE u. REMONT, Journ. de Pharm. (5) 2, pag. 291. 287) SCHMIEDEBERG, Ber. 12, pag. 704; Zeitschr. f. phys. Chem. 3, pag. 112. 288) DIECK u. TOLLENS, Ann. Chem. 198, pag. 228; VILLE u. JOULIE, Bull. Soc. chim. (2) 7, pag. 262; POPP, Ann. Chem. 156, pag. 185. 289) Ders., Ann. Chem. 156, pag. 190. 290) MÜNTZ, Compt. rend. 87, pag. 679. 291) WALLACH, Ann. Chem. 234, pag. 369. 292) COTTON, Bull. Soc. chim. (2) 33, pag. 546. 293) GORUP-BESANEZ, Ann. Chem. 118, pag. 273; BODENBENDER, Zeitschr. d. Ver. 14, pag. 812; citirt nach DAFERT 294, Zeitschr. f. Chem. 1864, pag. 724; RENARD, Ann. chim. phys. (5) 17, pag. 316. 293a) HECHT u. IWIG, Ber. 14, pag. 1764. 294) DAFERT, Ber. 17, pag. 227, Ref. pag. 479; Zeitschr. d. Ver. 34, pag. 574. 295) FISCHER, Ber. 20, pag. 831. 296) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 50, pag. 369. 296a) BROWN, Ber. 19, Ref. pag. 258, 462. 297) JUNGFLEISCH u. LEFRANC, Compt. rend. 93, pag. 547; Ber. 14, pag. 2418. 298) CROKEWITT, Ann. Chem. 45, pag. 184. 299) KRUSEMANN, Cit. 282, pag. 26. 300) DUBRUNFAUT, Journ. pr. Chem. 42, pag. 418. 301) GIRARD, Bull. Soc. chim. (2) 33, pag. 154. 302) HERZFELD u. WINTER, Ber. 19, pag. 393; HÄDICKE u. TOLLENS, Cit. 283, pag. 314. 303) DIECK u. TOLLENS, Cit. 288, pag. 240. 304) Cit. 288, pag. 239, Anm. 305) v. LIPPMANN, Ber. 13, pag. 1825. 306) DUBRUNFAUT, Compt. rend. 42, pag. 901. 307) HLASIWETZ u. HABERMANN, Ann. Chem. Pharm. 155, pag. 130. 308) KILIANI, Ann. Chem. 205, pag. 175. 309) HERZFELD u. BÖRNSTEIN, Ber. 18, pag. 3353. 310) HERZFELD u. WINTER, Ber. 19, pag. 390. 311) HÖNIG, Ber. 19, pag. 171. 311a) DRAGENDORFF, Cit. 282, pag. 117.

*) Statt »Kohlenhydrate« findet man wohl auch »Kohlehydrate«, einen Ausdruck, welcher nach deutschem Sprachgebrauch entschieden weniger richtig ist, da falls das Wort »Kohle« in Verbindung mit anderen gebraucht wird, es stets durch »n« mit letzteren verbunden wird, wie man ja auch Kohlensäure analog wie Sonnenschein und Zungenspitze sagt, s. M. HEINE in EBSTEIN, Die Fettleibigkeit. 7. Aufl. Wiesbaden 1887, pag. 22, und die Verweisung auf GRIMM's Grammatik. Bd. 2, pag. 708; s. auch GRIMM's deutsches Wörterbuch 5, pag. 1585.

Digitized by Google

Da das angegebene Verhältniss der Bestandtheile jedoch bei mancherlei anderen Substanzen, welche entschieden nicht zu der Gruppe der Kohlenhydrate

312) v. GROTE u. TOLLENS, Ann. Chem. 175, pag. 181. 312a) HORNEMANN, Journ. f. pr. Ch. 89, pag. 283. 313) SIEBEN, Zeitschr. d. Ver. 34, pag. 837. 313a) SCHEIBLER, Ber. 13, pag. 2212. 314) CONRAD u. GUTHZEIT, Ber. 19, pag. 2569. 315) BOURQUELOT, Ber. 18, Ref. pag. 408, 432. 316) HÖNIG u. ROSENFELD, Ber. 12, pag. 46. 317) DUBRUNFAUT, Ann. chim. phys. (3) 21, pag. 169. 318) PELIGOT, Ber. 13, pag. 434. 319) v. LIPPMANN, Cit. 2, pag. 68. 320) FISCHER, Ber. 17, pag. 581; 20, pag. 823. 321) KOLLI u. WACHOWITSCH, Ber. 13, pag. 2390; s. auch Cit. 44a. 322) SOROKIN, Ber. 19, pag. 298. 323) KILIANI, Ber. 18, pag. 3066; 19, pag. 221, 1914. 324) NEUBAUER, Ber. 10, pag. 827. 325) SCHEIBLER, Ber. 16, pag. 3010. 326) SOXHLET, Journ. pr. Chem. (2) 21, pag. 290. 327) LEHMANN, Ztschr. d. Ver. 34, pag. 993. 328) DUBRUNFAUT, Compt. rend. 42, pag. 901; 69, pag. 438. 329) v. LIPPMANN, Ber. 15, pag. 1511. 330) v. LIPPMANN, Cit. 2, pag. 72. 331) NEUBAUER, FRES. Zeitschr. 12, pag. 46. 332) PETIT, Compt. rend. 77, pag. 944. 333) GORUP-BESANEZ, Ber. 4, pag. 906. 334) CLERGET, Ann. chim. phys. (3) 26, pag. 175; Ann. Chem. Pharm. 72, pag. 145. 335) REICHARDT u. BITTMANN, Zeitschr. d. Ver. 32, pag. 764; CREYDT, Zeitschr. d. Ver. 37, pag. 158; Ber. 19, pag. 3115. 336) NIKOL, FRES. Zeitschr. 14, pag. 177. 337) SOXHLET, Cit. 236, pag. 228. 338) MEISSL, Zeitschr. d. Ver. 29, pag. 1034. 339) GUBBE, Zeitschr. d. Ver. 34, pag. 1345; Ber. 18, pag. 2207. 340) MAUMENÉ, CAIL & Co., Zeitschr. d. Ver. 28, pag. 753. 341) FOLLENIUS, Techn. chem. Jahrb. f. 1885/86 v. Dr. R. BIEDERMANN, pag. 286. 342) HERZFELD, Dtsch. Zuckerindust. 1885, No. 33, pag. 1120. 343) BERTHELOT, Compt. rend. 103. pag. 533; Ber. 19, pag. 747. 344) CHANCEL, Compt. rend. 74, pag. 376. 345) BURCKHARDT, Neue Ztschr. f. Rübenz.-Ind. 14, pag. 176. 346) TUCHSCHMIDT, Journ. pr. Ch. (2) 2, pag. 235. 347) WOLFF, Organ. d. Centr.-Ver. 1886, pag 329. 348) SICKEL, Zeitschr. d. Ver. 29, pag. 694; HORSIN-DÉON, Bull. Soc. chim. (2) 32, pag. 121. 349) v. LIPPMANN, Cit. 2, pag. 76. 350) SOXHLET, Cit. 236, pag. 300. 351) Ders, Cit. 236, pag. 300. 352) HERZFELD, Ztschr. d. Ver. 35, pag. 387, 967. 353) Ders., Ztschr. d. Ver. 34, pag. 1340; 35, pag. 1002. 354) BODENBENDER, Dtsche. Zuckerindustrie 1884, No. 46 u. 48, nach Zeitschr. d. Ver. 34, pag. 1340. 355) Ders. u. SCHELLER, Zeitschr. d. Ver. 37, pag. 138. — D. Galactose. 356) PASTEUR, Compt. rend. 42, pag. 347. 357) MUNTZ, Bull. Soc. chim. (2) 37, pag. 409; Ann. Chim. Phys. (6) 10, pag. 566. 358) ARTH. MEYER, Ber. 17, pag. 690. 359) BAUER, Journ. pr. Chem. (2) 30, pag. 375. 360) HÄDICKE, BAUER n. TOLLENS, Ann. Chem. 238, pag. 302. 361) KILIANI, Ber. 13, pag. 2304; 15, pag. 36; v. LIPPMANN, Ber. 17, pag. 2238; SCHEIBLER, Ber. 1, pag. 58; 6, pag. 612; 17, pag. 1729. 362) O'SULLIVAN, Ber. 17, Ref. pag. 170. 363) SOXHLET, Cit. 236, pag. 267; FUDAKOWSKI, Ber. 8, pag. 599; 9, pag. 42, 278, 1602. 364) KENT u. TOLLENS, Ann. Chem. 227, pag. 221; BOURQUELOT, Chem. Zeit. 1886, pag. 38. 365) v. LIPPMANN, Ber. 18, pag. 3335. 365a) VERNET, Bull. Soc. chim. (2) 35, pag. 231. 366) BOUCHARDAT, Ann. chim. phys. (4) 27, pag. 79. 367) KENT u. TOLLENS, Ann. Chem. 227, pag. 228; CONRAD u. GUTHZEIT, Ber. 18, pag. 2905. 368) PASTEUR, Compt. rend. 42, pag. 349; KENT u. TOLLENS, Ann. Chem. 227, pag. 228. 369) HLASIWETZ n. HABERMANN, Ann. Chem. 122, pag. 96; KILIANI, Ber. 13, pag. 2307; BAUER, Journ. f. pr. Ch. (2) 30, pag. 379. 370) KILIANI, Ber. 13, pag. 2305. 371) KOCH, Ber. 20, Ref. pag. 145; Pharm. Zeit. f. Russl. 1886, pag. 764. 372) v. LIPPMANN, Ber. 17, pag. 2238. 373) Ders., Dtsch. Zuckerindustr. 1887, No. 16, pag. 455; Ber. 20, pag. 1001. 374) FUDAKOWSKI, Ber. 11, pag. 1072. 375) SOROKIN, Ber. 19, pag. 298. 376) SOXHLET, Cit. 236, pag. 271. 377) MEISSL, Journ. f. prakt. Chem. (2) 22, pag. 97, 488. 378) RINDELL, Neue Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie 4, pag. 170. 379) PASTEUR, Journ. pr. Chem. 68, pag. 428. 380) CUISINIER, v. LIPPMANN, Cit. 2, pag. 87. 381) FISCHER, Ber. 17, pag. 582; 20, pag. 825. 382) SCHEIBLER, Ber. 17, pag. 1732. — E. Sorbose bis Cerebrose. 383) PELOUZE, Ann. chim. phys. (3) 35, pag. 222; Journ. f. pr. Chem. 56, pag. 21. 383a) VINCENT, Bull. Soc. chim. (2) 34, pag. 218. 384) BOUSSINGAULT, Compt. rend. 74, pag. 939. 385) DELFFS, Ber. 4, pag. 799. 386) BYSCHL, Journ. f. pr. Chem. 62, pag. 504. 387) WEHMER u. TOLLENS, Ber. 19, pag. 708; WEHMER, Dissert., Göttingen 1886, pag. 20. 388) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 50, pag. 350. 389) DESSAIGNES, Journ. f. pr. Chem. 89, pag. 313. 390) HLASIWETZ u. HABERMANN, Ann. Chem. 155, pag. 129. 390a) HABERMANN u. HÖNIG, Jahresber. d. Chem. 1884, pag. 1403. 391) FISCHER, Ber. 20, pag. 828. 392) HESSE, Ann. Chem. 192, pag. 174.

gehören, sich findet, z. B. bei der Essigsäure C_2H_4O, der Milchsäure $C_2H_6O_3$, der Dioxybuttersäure $C_4H_8O_4$, dem Pyrogallol $C_6H_6O_3$ u. s. w., so muss die

393) ROCHLEDER u. MAYER, Journ. f. pr. Chem. 74, pag. 1. 394) KAYSER, Ber. 17, pag. 2232. 395) Ders., Ber. 18, pag. 3424. 396) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 46, pag. 72. 397) Ders., Compt. rend. 103, pag. 533. 398) KOCH, Pharmaz. Zeit. f. Russland 1886, pag. 683, 768; Ber. 20, pag. 145. 399) THUDICHUM, Journ. f. pr. Chem. (2) 25, pag. 23. 400) ATTFIELD, Ber. 17, Ref. pag. 69. 400a) HLASIWETZ u. GRABOWSKI, Ann. Chem. Pharm. 141, pag. 332; WEHMER u. TOLLENS, Ber. 19, pag. 708, s. auch Cit. 82 u. 83. — F. Rohrzucker. 401) DEMOLE, Bull. Soc. chim. (2) 32, pag. 489. 402) BERTHELOT, Bull. Soc. chim. (2) 34, pag. 82. 403) LANDOLT, Zeitschr. d. Ver. 35, pag. 597. 404) GIRARD, z. B. Compt. rend. 102 u. 103; Centralbl. f. Agric.-Chem. 1886, pag. 683. 405) PETIT, Ber. 6, pag. 1313; Cit. 332. 406) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 55, pag. 289. 407) Ders., Ann. chim. phys. (3) 55, pag. 286. 408) BUIGNET, Ann. chim. phys. (3) 61, pag. 233. 408a) KAYSER, Landw. Ver.-Stat. 29, pag. 461. 409) RITTER's Erdkunde, 6. Bd., 2. Abth., 3. Buch. Westasien. Berlin 1840, pag. 231—291. 410) MARGGRAF, Histoire de l'acad. de Berlin 1747, pag. 79. 411) STAMMER, Lehrb. d. Zuckerfabr. Ergänzungsband, pag. 1; BLEY, Arch. d. Pharm. (2) 29, pag. 97. 412) Veröffentlichungen des Depart. of Agriculture. Washington, z. B. No. 6; The Sugar Industry of the United States von H. W. WILEY, 1885; GÖSSMANN, Ann. Chem. 104, pag. 335. 413) Von Hand- u. Lehrbüchern der Zuckerfabrik. s. besonders STAMMER's Lehrbuch. Braunschweig 1875, nebst Ergänzungsband 1881, 2. Aufl., 1887; siehe ferner die Bücher von STOHMANN, WALKHOFF etc.; über Zuckerfabrikation in Frankreich WURTZ' Dictionnaire de Chimie, 3. Bd., pag. 37, sowie Bücher von MAUMENÉ, DUBRUNFAUT u. A. 413a) KUHLMANN, Journ. f. pr. Chem. 15, pag. 114. 414) SCHEIBLER's Patent, z. B. Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Indust., 7. Bd., 1881, pag. 49. 415) Ders., Ber. 16, pag. 985. 416) Ders., Ber. 19, Ref. pag. 724; TROBACH, Ber. 19, Ref. pag. 863. 417) SCHRÖDER, Ber. 12, pag. 562. 418) GERLACH, DINGL. polyt. Journ. 172, pag. 31, 286. 419) v. LIPPMANN, Cit. 2, pag. 98. 420) SCHEIBLER, Zeitschr. d. Ver. 22, pag. 253. 421) v. LIPPMANN, Cit. 2, pag. 100. 422) SCHEIBLER, Zeitschr. d. Ver. 20, pag. 269; 24, pag. 950. 423) MARSCHALL, Zeitschr. d. Ver. 20, pag. 339, 619; 23, pag. 218; FELTZ, Ebend. 20, pag. 357; s. dagegen WILLIAMSON, Ber. 2, pag. 64. 423a) v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 115. 424) SCHEIBLER, Zeitschr. d. Ver. 22, pag. 246. 424a) TOLLENS, Ber. 17, pag. 1757. 425) SCHMITZ, Ber. 10, pag. 1419. 425a) PRIBRAM, Ber. 20, pag. 1849. 426) HÖLZER, Ber. 15, pag. 1932. 427) TOLLENS, Ber. 13, pag. 2303. 428) TH. THOMSEN, Ber. 14, pag. 1649. 429) v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 157. 430) OST, Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Indust. 9, pag. 42. 431) LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chem. Tabellen. Berlin 1883, pag. 213. 432) GELIS, Ann. chim. phys. (3) 57, pag. 234. 433) REICHENBACH, Ann. Chem. 49, pag. 1; VOLCKEL, ebend. 85, pag. 59. 434) Ders., Ann. 86, pag. 63; 87, pag. 303. 435) FREMY, Ann. Chem. 15, pag. 278. 436) SCHIFF, Ber. 20, pag. 540; Ann. Chem. 239, pag. 380. 437) GELIS, Ann. chim. phys. (3) 52, pag. 352; s. auch Cit. 145. 437a) GRAHAM, Ann. chim. phys. (3) 65, pag. 190. 438) SCHIFF, Ber. 4, pag. 908. 439) WACHTEL, Org. d. Centr.-Ver. 17, pag. 930. 439a) LANDOLT, Ztschr. d. Ver. 35, pag. 597. 440) KREUSLER, Ztschr. d. Ver. 25, pag. 521. 441) BÉCHAMP, Ann. chim. phys. (3) 54, pag. 28. 442) MORIN, Compt. rend. 86, pag. 1083. 443) HORSIN-DÉON, Bull. Soc. chim. (2) 32, pag. 121; s. auch v. LIPPMANN, Cit. 2, pag. 125. 444) LOEW, Zeitschr. f. Chem. 1867, pag. 510. 445) HOPPE-SEYLER, Ber. 4, pag. 15. 446) v. LIPPMANN, Ztschr. d. Ver. 34, pag. 407. 447) GORUP-BESANEZ, Ann. Chem. 110, pag. 103. 448) TOLLENS, Ber. 15, pag. 1828; SALKOWSKI, Ber. 15, pag. 1738. 449) v. LIPPMANN, Org. d. Centr.-Ver. 18, pag. 37 (1880). 450) HLASIWETZ u. HABERMANN, Ann. Chem. 155, pag. 128. 451) GRIESSHAMMER, Ber. 12, pag. 2100. 452) HERZFELD, Ann. Chem 220, pag. 353. 453) MILLON, Compt. rend. 21, pag. 828. 454) SCHOONBROODT, Compt. rend. 52, pag. 1071. 455) SIMMLER, Chem. Centralbl. 1862, pag. 378. 456) v. LIPPMANN, Cit. 2, pag. 133. 457) BEHR, Ztschr. d. Ver. 24, pag. 778. 458) OSTWALD, Journ. pr. Ch. (2) 31, pag. 307. 458a) KORAL, Journ. pr. Ch. (2) 34, pag. 109. 459) LÖWENTHAL u. LENSSEN, Journ. pr. Ch. 85, pag. 321, 401. 460) URECH, Ber. 13, pag. 1696. 461) v. LIPPMANN, Ber. 13, pag. 1823. 462) BODENBENDER u. BERENDES, Ztschr. d. Ver. 23, pag. 21. 463) NICOL, FRES. Ztschr. 14, pag. 180. 464) CLERGET, Ann. chim. phys. (3) 26, pag. 175. 495) GAYON, Compt. rend. 86, pag. 52. 466) BROWN u.

Definition zugleich auf die Anzahl der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome und die Eigenschaften der betr. Substanzen Rücksicht nehmen, um die Kohlenhydrate von jenen Stoffen zu unterscheiden. Folgendes kommt hier in Betracht:

Heron, Ann. Chem. 204, pag. 234. 467) Dubrunfaut, Compt. rend. 69, pag. 1199; Chancel, Compt. rend. 74, pag. 376. 468) v. Rechenberg, Journ. pr. Ch. (2) 22, pag. 1; Stohmann, Ebend. (2) 31, pag. 291; s. auch v. Lippmann, Cit. 2, pag. 135. 469) Mulder, Journ. f. pr. Ch. 21, pag. 219; Malaguti, Ann. Chem. 17, pag. 52; Stein, Ann. Chem. 30, pag. 82. 470) Tollens, v. Grote u. Kehrer, Ann. Chem. 175, pag. 195; 206, pag. 207, 233; Conrad, Ber. 11, pag. 2178. 471) Tollens, Ber. 14, pag. 1951. 472) Sestini, Landw. Vers.-Stat. 26, pag. 285; 27, pag. 163. 473) Conrad u. Guthzeit, Ber. 18, pag. 439. 474) Tollens, Chem.-Zeit. 1887, No. 6, pag. 77. 475) Melsens, Jahresber. f. Ch. 1849, pag. 700. 476) Heintz, Ann. Chem. 51, pag. 185; Pogg. Ann. 61, pag. 315. 477) Sobrero, Compt. rend. 24, pag. 247; Schönbein, Pogg. Ann. 70, pag. 104; Carey-Lea, Bull. Soc. chim. (2) 10, pag. 415. 478) Reinsch, Jahrb. f. Pharm. 18, pag. 337. 479) Maumené, Ber. 5, pag. 650; Bull. Soc. chim. (2) 18, pag. 49, 169; (2) 30, pag. 99. 480) Brunner, Ber. 12, pag. 549. 480a) Heyer, Inaug.-Dissert. Halle 1882. 481) Gmelin-Kraut, Cit. 5, pag. 694. 482) van Kerckhoff, Journ. pr. Ch. 69, pag. 48. 483) Michaelis, Journ. pr. Chem. 56, pag. 430. 484) Malaguti, Ann. chim. phys. (2) 59, pag. 420. 485) v. Lippmann, Zuckerarten, pag. 129. 486) Gottlieb, Ann. Chem. 52, pag. 122. 487) Maumené, s. Lippmann, Zuckerarten, pag. 129. 888) Schützenberger, Bull. Soc. chim. (2) 25, pag. 289. 488a) Maumené, Compt. rend. 42, pag. 5. 489) Fremy, Ann. Chem. 15, pag. 278; Benedict, Ann. Chem. 162, pag. 303. 489a) Pinner, Ber. 16, pag. 1728. 490) Thenard, Compt. rend. 52, pag. 444. 491) Payen sowie Schützenberger, Jahresber. f. Zuckerfabr. 1861/62, pag. 191, 192; Wurtz, Dict. 3, pag. 29. 492) Berthelot, Chimie organ. fondée sur la Synthèse 2, pag. 301. 493) Maumené, Journ. pr. Chem. 69, pag. 256. 494) Soubeyran, Ann. Chem. 43, pag. 223. 495) Brendecke, Arch. d. Pharm. (2) 29, pag. 73. 496) Pfeiffer u. Tollens, Ann. Chem. 210, pag. 296. 497) Peligot, Journ. pr. Chem. 15, pag. 76. 498) Landolt u. Degener, Zeitschr. d. Ver. 32, pag. 325. 499) Scheibler, Ber. 15, pag. 2945. 500) Ders., Ber. 16, pag. 985. 501) Peligot, Ann. chim. phys. (3) 54, pag. 377. 502) v. Lippmann, Organ d. Centr.-Ver. 18, pag. 37. 503) Stromeyer, Chemiker-Zeit. 1887, pag. 91. 504) Gmelin-Kraut, Handb. 7, pag. 718; v. Lippmann, Zuckerarten, pag. 143. 505) Benedict, Ber. 6, pag. 413. 506) v. Lippmann, Ber. 16, pag. 2764. 507) Soubeyran, Ann. Chem. Pharm. 43, pag. 228. 507a) Barreswill, Journ. de Pharm. (3) 19, pag. 330. 508) Boivin u. Loiseau, Ber. 17, pag. 221. 508a) Harperath, Chemiker-Zeit. 1886, No. 1, pag. 323. 509) Boivin u. Loiseau, Compt. rend. 58—60, an versch. Stellen. 510) Peligot, Journ. pr. Ch. 13, pag. 379. 511) Dubrunfaut, Compt. rend. 32, pag. 498. 512) Graham, Ann. Chem. 87, pag. 82. 513) Grothe, Journ. f. pr. Chem. 92, 175. 514) Schützenberger u. Naudin, Bull. Soc. chim. (2) 12, pag. 200. 515) Herzfeld, Ber. 13, pag. 267; Demole, Compt. rend. 89, pag. 481. 515a) Herzfeld u. Niedschlag, Chem.-Zeit. 1887, Rep. pag. 139. 516) Baumann, Ber. 19, pag. 3220. 517) Berthelot, Chim. org. fond. sur la synth. 2, pag. 289. 518) Peligot, Journ. f. pr. Chem. 15, pag. 80. 519) Stürenberg, Gmelin-Kraut, Handb. 7, pag. 717. 520) v. Lippmann, Zuckerarten, pag. 149. 521) Landolt, Opt. Dreh.-Verm., pag. 148. 522) Mategczek, Zeitschr. d. Ver. 25, pag. 873. 523) Zabel, Vereinfachte Berechnung der abgelesenen Grade etc. Magdeburg 1869. 524) Schmitz, Zeitschr. d. Ver. 30, pag. 897. 525) Stammer, Lehrb. pag. 83, Ergänzungsb. pag. 81. 526) Frühling u. Schulz, Anleitung, 3. Aufl., pag. 128. 526a) Ebend., pag. 21. 527) Soxhlet, Cit. B. 236, pag. 234. 528) Meissl, Zeitschr. d. Ver. 29, pag. 1034; Organ d. Centr.-Ver. 21, pag. 475. 529) Herzfeld, Zeitschr. d. Ver. 35, pag. 387. 630) Kjeldahl, Organ d. Central-Ver. 19, pag. 879 (1881); s. auch v. Lippmann, Zuckerarten, pag. 161. 531) Strohmer, Zeitschr. d. Ver. 34, pag. 256. 53) Landolt, Zeitschr. d. Ver. 34, pag. 732. 533) Farkac, Organ d. Centr.-Ver. 13, pag. 384 (1875). 534) Chancel, Cit. 467, pag. 376. — G. Milchzucker. 535) Scheibler, Ber. 18, pag. 647. 536) Gmelin-Kraut, Handb. 7, pag. 659. 537) Bouchardat, Bull. Soc. chim. (2) 16, pag. 26. 538) Fleischmann, Das Molkereiwesen. Braunschweig 1875; Kühne, Lehrb. d. phys. Chem. pag. 573. 539) Eugling u. Rüf, Centralbl. f. Agric.-Chem. 1882, pag. 347. 540) Ritthausen, Journ. f. pr. Chem. (2) 15, pag. 329.

Es sind in den Kohlenhydraten stets mindestens 6 Atome Kohlenstoff vorhanden, und viele Kohlenhydrate enthalten Multiple jener 6 Atome; ferner

541) SCHMÖGER, Centralbl. f. Agric.-Chem. 1885, pag. 130. 542) LANDWEHR, Ber. 19, Ref. pag. 259. 543) SCHMÖGER, Ber. 13, pag. 1927, woselbst and. Citate; HESSE, Ann. Chem. 176, pag. 98; ERDMANN, Jahresber. d. Chem. 1855, pag. 671. 544) DUBRUNFAUT, Compt. rend. 42, pag. 228; SCHMÖGER, l. c. pag. 1930; HESSE, l. c. pag. 100. 545) SCHMÖGER, l. c. pag. 1925. 546) LIEBEN, Journ. pr. Chem. 68, pag. 409. 547) VOHL, Ann. Chem. 105, pag. 334. 548) HOPPE-SEYLER, Ber. 4, pag. 16. 549) MUNK, Ztschr. f. phys. Ch. 1, pag. 357. 550) PASTEUR, Compt. rend. 42, pag. 228; FUDAKOWSKI, Ber. 8, pag. 599; 9, pag. 42, 278, 1602; 11, pag. 1069, besonders KENT u. TOLLENS, Ann. Chem. 227, pag. 221. 551) RINDELL, Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Ind. 4, pag. 163. 552) RODEWALD u. TOLLENS, Ann. Chem. 206, pag. 231; KENT u. TOLLENS, l. c. pag. 227. 553) GÉ, Ber. 15, pag. 2238. 554) BERTHELOT, Chim. org. f. a. l. s. 2, z. B. pag. 279, 295. 555) GORUP-BESANEZ, Ann. Chem. 110, pag. 86, 103. 556) REISET u. MILLON, Ann. chim. phys. (3) 8, pag. 285. 557) LAUBENHEIMER, Ann. Chem. 164, pag. 283. 558) GUCKELBERGER, Ann. Chem. 64, pag. 98. 559) LIEBIG, Ann. Chem. 113, pag. 1; DUBRUNFAUT, Compt. rend. 42, pag. 228. 560) KENT u. TOLLENS, Ann. Chem. 227, pag. 227, s. das. weitere Citate. 561) BÖDECKER u. STRUCKMANN, Ann. Chem. 100, pag. 264. 562) HABERMANN u. HÖNIG, Ber. 17, pag. 351. 563) BARTH u. HLASIWETZ, Ann. Chem. 119, pag. 281; 122, pag. 96. 564) HOPPE-SEYLER, Ber. 4, pag. 347; NENCKI u. SIEBER, Journ. f. pr. Chem. (2) 34, pag. 503. 565) CUISINIER, Monit. scientif. (3) 12, pag. 520; KILIANI, Ber. 16, pag. 2625. 566) R. SACHSSE, Ber. 4, pag. 835; Landw. Vers.-Stat. 16, pag. 441. 567) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 50, pag. 332, 362. 568) SCHMIDT-MÜLHEIM, Ber. 15, pag. 2631. 569) STRUVE, Ber. 17, pag. 314. 569a) CLAËSSON (KLASON), Cit. B. 204, pag. 29. 570) HERZFELD, Ber. 13, pag. 265; DEMOLE, Ber. 12, pag. 1936. 571) E. FISCHER, Ber. 17, pag. 583; 20, pag. 830. 572) HOPPE-SEYLER, Phys. u. pathol.-chem. Anal., 3. Aufl., 1870, pag. 369. 573) SCHMÖGER, Centralbl. f. Agr.-Chem. 1885, pag. 129. 574) WILEY, Ber. 18, Ref. pag. 127. 575) H. SCHIFF, Ann. Chem. 104, pag. 330. 576) RODEWALD u. TOLLENS, Ber. 11, pag. 2076. 577) SOXHLET, Cit. B. 236, pag. 313. 578) Ebendas., pag. 266. — H. Maltose. 579) DUBRUNFAUT, Ann. chim. phys. (3) 21, pag. 178; Journ. f. pr. Chem. 12, pag. 425. 580) O'SULLIVAN, Ber. 5, pag. 485; 9, pag. 949. 581) E. SCHULZE, Ber. 7, pag. 1047. 582) O. NASSE, PFL. Archiv 14, pag. 473, citirt nach Jahresb. f. Thierchemie 1877, pag. 62. 583) MUSCULUS u. v. MERING, Zeitschr. f. phys. Ch. 2, pag. 403. 584) KÜLZ, PFL. Arch. 24, pag. 81; Ber. 14, pag. 365. 585) MUSCULUS u. GRUBER, Bull. Soc. chim. (2) 30, pag. 59. 586) SIEBEN, Zeitschr. d. Ver. 34, pag. 837. 587) O'SULLIVAN, Ber. 20, Ref. pag. 138. 588) SOXHLET, Cit. B. 236, pag. 277. 589) HERZFELD, Ann. Chem. 220, pag. 209. 589a) CUISINIER, Jahresber. d. Chem. 1884, pag. 1803. 590) SOXHLET, Cit. B. 236, pag. 281. 591) MEISSL, Journ. pr. Chem. (2) 25, pag. 120. 592) BROWN u. HERON, Ann. Chem. 199, pag. 179, 202. 593) YOSHIDA, Ber. 14, pag. 365. 594) HERZFELD, Ann. Chem. 220, pag. 347. 595) HABERMANN u. HÖNIG, Ber. 17, Ref. pag. 351. 596) NENCKI u. SIEBER, Journ. f. pr. Chem. (2) 34, pag. 498. 597) MEISSL, Journ. pr. Chem. (2) 25, pag. 120. 598) SOXHLET, Cit. B. 236, pag. 285. 599) HERZFELD, Cit. 589, pag. 220. 600) BARFOED, Organ. Analyse, pag. 214. — I. Trehalose bis Parasaccharose. 601) WIGGERS, Ann. Chem. Pharm. 1, pag. 173, Anm. 602) MITSCHERLICH, Journ. f. pr. Chem. 73, pag. 70. 603) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 55, pag. 272, 291. 604) MÜNTZ, Ber. 6, pag. 451. 604a) APPING, Dorpater Dissert. med. 1885. 605) BERTHELOT, Ber. 13, pag. 198. 606) E. FISCHER, Ber. 17, pag. 583. 607) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 46, pag. 85; 55, 282; Compt. rend. 47, pag. 224; Chim. org. 2, pag. 266. 608) A. VILLIERS, Bull. Soc. chim. (2) 27, pag. 98; Compt. rend. 84, pag. 35; Ber. 10, pag. 232. 609) G. MICHAUD, Ber. 20, Ref. pag. 436. 610) JODIN, Compt. rend. 53, pag. 1252; Jahresber. d. Zuckerfabr. 1861, 62, pag. 195. — K. Melitose bis Lactosin. 611) Literatur TOLLENS, Ann. Chem. 232, pag. 169; Ber. 18, pag. 26. 612) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 46, pag. 66. 613) BERTHELOT, Compt. rend. 103, pag. 533. 614) SCHEIBLER, Ber. 19, pag. 2870. 615) LOISEAU, Compt. rend. 82, pag. 1058; Ber. 9, pag. 732; Zeitschr. d. Ver., 35. Bd., pag. 1108. 616) RITTHAUSEN, Journ. f. pr. Chem. (2) 29, pag. 351. 617) BÖHM, Journ. f. pr. Chem. (2) 30, pag. 37. 618) RISCHBIETH u. TOLLENS, Ann. Chem. 232, pag. 172.

Digitized by Google

finden sich auf 6 Atome Kohlenstoff wenigstens 5 Atome Sauerstoff, und folglich sind einerseits Essigsäure $C_2H_4O_2$, Milchsäure $C_3H_6O_3$, andererseits Pyrogallol $C_6H_6O_3$ u. s. w. ausgeschlossen.

619) SCHEIBLER, Ber. 18, pag. 1409. 620) v. LIPPMANN, Ber. 18, pag. 3087; Collectiv-Abhandl. über Raffinose, Deutsche Zuckerindustrie 1885, pag. 310. 621) O'SULLIVAN, Centralbl. f. Agric.-Chem. 15, pag. 287. 622) RICHARDSON u. CRAMPTON, Ber. 19, pag. 1180. 623) TENNE, Zeitschr. d. Ver. 31, pag. 795. 624) SCHAAF, Zeitschr. d. Ver. 33, pag. 699. 625) RINNE in RISCHBIETH, Dissert. über Raffinose, Göttingen 1885. 626) CREYDT, Zeitschr. d. Ver. 37, pag. 163. 627) v. LIPPMANN, Cit. 618, pag. 195. 628) HÄDICKE u. TOLLENS, Zeitschr. d. Ver. 37, pag. 17; Ann. Chem. 238, pag. 308. 629) RISCHBIETH u. TOLLENS, Cit. 618, pag. 242. 630) TOLLENS, Cit. 611, pag. 203. 631) PELLET, Cit. 620, pag. 1310. 632) ARTH. MEYER, Zeitschr. f. phys. Chem. 6, pag. 135; Ber. 15, pag. 530. 633) Derselbe, Ber. 17, pag. 685. 634) J. HÄDICKE, Persönl. Mittheil. — L. Stärke und Derivate bis Weingummi. 635) PAYEN, Journ. f. pr. Chem. 14, pag. 70; s. auch GMELIN-KRAUT, Cit. A. 5, pag. 531. 635a) BEHRENS, Hilfsb. z. Ausführ. mikrosk. Unters., Braunschweig 1883, pag. 315. 636) PFEIFFER u. TOLLENS, Ann. Chem. 210, pag. 295. 637) BROWN u. HERON, Ann. Chem. 199, pag. 242. 638) SACHSSE, Chem. Centralbl. (3) 8, pag. 732. 639) W. NÄGELI, Beiträge z. näheren Kenntniss der Stärkegruppe, Leipzig 1874, pag. 33. 99; Ann. Chem. 173, pag. 218. 640) SALOMON, Journ. f. pr. Chem. (2) 28, pag. 82. 641) BROWN u. MORRIS, Ann. Chem. 231, pag. 125. 642) MYLIUS, Ber. 20, pag. 694. 643) J. SACHS, Vorlesungen über Pflanzenphysiologie, Leipzig 1882, pag. 371; GMELIN-KRAUT, Handb. 7, Bd. 1, pag. 532. 644) C. NÄGELI, Die Stärkekörner in Pflanzenphysiol. Untersuch. v. NÄGELI u. CRAMER, Monographie, Zürich 1858, z. B. Taf. 20. 645) J. REINKE, Lehrb. d. Botanik 1880, pag. 472. 645a) Ebend. pag. 70. 646) GIRARD, Ber. 17, Ref. pag. 17 u. 609; Bull. Soc. chim. (2) 42, pag. 290. 647) ARTH. MEYER, Botan. Zeit. 1886, No. 5—8, Separ.-Abdr. 648) BIRNBAUM, Kurzes Lehrbuch der Stärkefabrikation, Braunschweig 1886, pag. 7 ff.; s. auch Cit. 651. 649) ARTH. MEYER, Bot. Zeit. 1886, pag. 697, 713. 650) BOURQUELOT, Ber. 20, Ref. pag. 143. 651) L. v. WAGNER, Stärkefabrikation, Braunschweig 1867, 2. Aufl., 1886. 652) PLANCHE, Journ. de Pharm. (2) 23, pag. 115. 653) SOXHLET, Centralbl. f. Agr.-Chem. 1881, pag. 554. 654) FLÜCKIGER, FRES. Zeitschr. 5, pag. 305. 654a) SAARE, Jahresber. d. Chem. 1884, pag. 1654. 655) GMELIN-KRAUT, Cit. A. 5, pag. 549. 656) W. WICKE, POGG. Ann. 108, pag. 359. 657) TOPF, FRES. Zeitschr. 26, pag. 138. 658) ZULKOWSKI, Ber. 13, pag. 1395. 659) ARTH. MEYER, Ber. d. bot. Gesellsch. 1886, Heft 8, pag. 356. 660) BROWN u. HERON, Cit. 637, pag. 195. 660a) WORTMANN, Zeitschr. f. physiol. Chem. Bd. 6, pag. 287. 661) MÄRCKER, Handb. d. Spiritusfabrik., 4. Aufl., Berlin 1886, pag. 418. 662) Aeltere Litteratur, s. GMELIN KRAUT, Handb. 7, pag. 544. 663) MUSCULUS, Ann. chim. phys. (13) 60, pag. 203. 664) MUSCULUS u. GRUBER, Bull. Soc. chim. (2) 30, pag. 54. 665) BONDONNEAU, Compt. rend. 81, pag. 972. 665a) Ders., Bull. Soc. chim. (2) 28, pag. 452. 666) SALOMON, Cit. 640, pag. 122. 667) L. SCHULZE, Journ. f. pr. Chem. (2) 28, pag. 311. 668) O'SULLIVAN, Journ. of the chem. Soc., July 1872, Ber. 9, pag. 949. 668a) BASWITZ, Ber. 11, pag. 1423; 12, pag. 1827. 669) BRÜCKE, Wien. Akad. Ber. (3) 65, pag. 126. 670) BOURQUELOT, Ber. 20, Ref. pag. 224. 671) BROWN u. MORRIS, Cit. 641, pag. 131. 672) HERZFELD, Ber. 12, pag. 2120; 13, pag. 3469. 673) BROWN u. MORRIS, Cit. 641, pag. 134. 674) BRÜCKNER, Ber. 17, Ref. pag. 69. 675) MUSCULUS u. ARTH. MEYER, Ber. 13, pag. 2239. 676) BROWN u. HERON, Cit. 637, pag. 198, 243. 677) BECHAMP, Journ. f. pr. Chem. 69, pag. 448; Compt. rend. 42, pag. 1210. 677a) JAQUELAIN, Ann. Chim. phys. (2) 73, pag. 173. 678) BROWN u. MORRIS, Cit. 641, pag. 111. 679) BLONDEAU DE CAROLLES, Ann. Chem. 52, pag. 416. 680) FEHLING, Ann. Chem. 55, pag. 13. 681) HÖNIG u. SCHUBERT, Ber. 13, Ref. pag. 614; 18, Ref. pag. 748. 682) CLAËSSON (KLASON), Cit. B. 204, pag. 18. 683) RISCHBIETH, Persönl. Mittheil. 684) GUERIN-VARRY, Ann. Chem. 8, pag. 31; SOHST u. TOLLENS, Chemiker-Zeit. 11, 1887, pag. 99. 685) BRACONNOT, PELOUZE, BECHAMP in GMELIN-KRAUT, Handb. 7, pag. 560. 686) HABERMANN, Ann. Chem. 172, pag. 11. 687) HERZFELD, Ann. Chem. 220, pag. 364. 688) P. THENARD, Compt. rend. 52, pag. 444. 680) VENTZKE, Journ. f. pr. Chem. 25, pag. 73. 690) BECHAMP, Compt. rend. 39, pag. 653. 691) TH. THOMSEN, Ber. 13, pag. 2168. 692) PFEIFFER u. TOLLENS, Ann. Chem. 210, pag. 288. 693) DRAGEN-

Einige Substanzen, welche früher ohne Rückhalt zu den Kohlenhydraten gerechnet wurden, wie Inosit, Arabinsäure und Arabinose, welche jedoch

---

DORFF, Journ. f. Landwirthsch. 7, pag. 206 (1862). 694) GAYON n. DUBOUEO, Ber. 20, Ref. pag. 13. 695) SCHÜTZENBERGER u. NAUDIN, Cit. B. 208, pag. 110. 696) F. MYLIUS, Cit. 642, pag. 688. 697) M. MÄECKER, Cit. 661, pag. 82—114. 697a) GMELIN-KRAUT, Handb. 7, 1, pag. 552. 698) MÄRCKER, Cit. 661, pag. 109; s. a. BEHREND, Brennereibetr., Stuttgart 1885, pag. 9. 699) MÄRCKER, Cit. 661, pag. 93. 700) P. ZIPPERER, Ber. 20, Ref. pag. 149. 701) FAULENBACH, Ber. 16, pag. 2322. 701a) EFFRONT, Bull. Soc. chim. (2) 47, pag. 5. 702) PFEIFFER n. TOLLENS, Cit. 636, pag. 299. 702a) A. GIRARD, Compt. rend. 104, pag. 1629; citirt nach Chemiker-Zeit. 11, Rep. pag. 155. 703) ARTH. MEYER, Cit. 659, pag. 337. 703a) v. ASBOTH, Chemiker-Zeit. 1887, Rep. pag. 147. 704) DAFERT, Landwirthsch. Jahrhücher v. NATHUSIUS u. THIEL 1885, pag. 837. 705) LIMPRICHT, Ann. Chem. 133, pag. 297. 706) PAYEN, Journ. f. pr. Chem. 14, pag. 65. 707) CLAËSSON (KLASON), Cit. 204, pag. 19. 708) MUSCULUS u. ARTH. MEYER, Ber. 14, pag. 850; Cit. A. pag. 47; HÖNIO u. SCHUBERT, Ber. 19, Ref. pag. 748. 709) DEMOLE, Ber. 12, pag. 1936. 709a) GELIS, Compt. rend. 51, pag. 331. 710) SCHEIBLER, Zeitschr. d. Ver. 24, pag. 309, 324. 710a) SCHIFF, Ber. 19, pag. 303. 711) BRÜNINO, Ann. Chem. 104, pag. 198. 712) BECHAMP, Compt. rend. 93, pag. 78. 713) BUNGE, Ber. 14, pag. 2074. 714) SCHMITT u. COBENZL, Ber. 17, pag. 1000. 715) SCHMITT u. ROSENHEK, Ber. 17, pag. 2456. 716) BECHAMP, Ber. 8, pag. 641; CHANCEL, Ber. 8, pag. 982. — M. Glycogen. 717) KÜLZ, Ber. 14, pag. 274. 718) CL. BERNARD, Compt. rend. 41, pag. 461; 44, pag. 578, 1325; 48, pag. 77, 763, 784. 718a) HENSEN, VIECHOW's Arch. f. pathol. Anat. 11, pag. 395. 719) BRÜCKE, FRES. Zeitschr. 10, pag. 500; Wien. Akad. Ber. 1872, 3. Abth., pag. 20. 720) KÜLZ, Ber. 14, pag. 369. 721) v. MERING, PFL. Archiv 14, pag. 274, citirt nach Jahresh. f. Thierchemie 6, pag. 204. 722) O. NASSE, PFL. Archiv 14, pag. 473, citirt nach Jahresh. f. Thierchem. 1877, pag. 62. 724) BIZIO, Zeitschr. f. Chem. 1866, pag. 222. 725) CHITTENDEN, Ann. Chem. 178, pag. 266. 726) L. ERRERA, L'épiplasme des ascomycètes et le glycogène des végétaux Thèse de Bruxelles 1882. Bulletins de l'Acad. de Belg. (3) 4, No. 11, pag. 451. 727) W. KÜHNE, Lehrb. d. physiol. Chem. Leipzig 1868, pag. 334. 728) REINKE u. RODEWALD, Studien über das Protoplasma. Berlin 1881, pag. 34, 54, 169. 729) ERRERA, Thèse, Cit. 726, pag. 29. 729a) MUSCULUS u. v. MERING, Bull. Soc. chim. (2) 31, pag. 114. 730) STÜDE, Ann. Chem. 131, pag. 242. 731) KÜLZ, Ber. 15, pag. 1300. 731a) LUCHSINGER, Jahresber. f. Thierchem. 1878, pag. 56. 732) E. PELOUZE, Journ. f. pr. Chem. 73, pag. 249. 733) ABELES, Jahresber. f. Thierchem. 1881, pag. 58. 733a) LUCHSINGER, Jahresber. f. Thierchem. 1873, pag. 194. 734) KÜLZ, Ber. 14, pag. 371, woselbst andere Literaturangaben; PFLÜGER's Arch. 24, pag. 85; citirt nach Jahresber. f. Thierchem. 1880, pag. 81. 735) LANDWEHR, Ber. 17, Ref. pag. 233. 735a) SEEGEN, Jahresber. f. Thierchem. 1879, pag. 47. 736) BÖHM u. HOFMANN, Jahresber. f. Thierchem. 1879, pag. 49. 737) MUSCULUS u. v. MERING, Ber 12, pag. 700. 738) W. EBSTEIN u. JUL. MÜLLER, Ber. 8, pag. 679. 738a) KÜLZ u. BORNTRÄGER, Jahresber. f. Thierchem. 1880, pag. 82. 739a) W. EBSTEIN, Die Zuckerharnruhr, ihre Theorie u. Praxis. Wiesbaden 1887. 740) SEEGEN u. KRATSCHMER, PFLÜGER's Arch. 20, pag. 206; 24, pag. 52. 740a) STSCHERBAKOFF, Zeitschr. f. Chem. 1870, pag. 240. 741) KÜLZ, Ber. 14, pag. 367. 742) CHITTENDEN, Ann. Chem. 182, pag. 206. 743) LUSTGARTEN, Ber. 14, pag. 2273. 744) SCHÜTZENBERGER, Bull. Soc. chim. (2) 12, pag. 111. 745) NASSE, Ber. 19, Ref. pag. 569. 746) BIZIO, Zeitschr. f. Chem. 1867, pag. 607. 747) KÜLZ, Zeitschr. f. Biologie 22, pag. 161. 748) ABELES, Jahresber. f. Thierchem. 1881, pag. 58. 749) LANDWEHR, Zeitschr. f. physiol. Ch. 8, pag. 165. 750) SALOMON, FRES. Zeitschr. 13, pag. 470. 750a) ZIEGLER, Lehrb. d. allgem. u. pathol. Anatomie, 1. Thl., pag. 90, 2. Aufl., Jena 1882. — N. Amyloïd bis Amylan. 750a) VIRCHOW, Arch. f. pathol. Anat. 11, pag. 188. 751) VIRCHOW, Journ. f. pr. Chem. 61, pag. 59, 250. 751a) VIRCHOW's Arch. f. pathol. Anat. 9, pag. 613. 752) NÄGELI, Cit. 644, pag. 200, Taf. 20. 753) W. KÜHNE, Lehrb. d. phys. Chem. pag. 413. 754) LANDWEHR, Zeitschr. f. phys. Chem. 6, pag. 75. 755) LANDWEHR, Ber. 16, pag. 2935. 756) LANDWEHR, Ber. 19, Ref. pag. 568. 756a) L. LIEBERMANN, PFLÜGER's Arch. 40, pag. 454, citirt nach Chem.-Zeit. 11, Rep. pag. 153. 757) POUCHET, Compt. rend. 96, pag. 1506, 1601. 758) KNOP

verschiedenen Forderungen nicht genügen, werden nach Beendigung der eigentlichen Kohlenhydrate betrachtet werden. Besonders in Hinsicht der Arabinose,

und SCHNEDERMANN, Ann. Chem. Pharm. 55, pag. 165. 759) GUÉRIN-VARRY, Ann. chim. phys. (2) 56, pag. 247. 760) R. W. BAUER, Journ. f. prakt. Chem. (2) 34, pag. 50; CLAËSSON (KLASON), Ber. 19, pag. 2541. 761) O'SULLIVAN, Journ. of the chem. Soc., Jan. 1882, Ber. 15, pag. 735; s. auch KÜHNEMANN's Sinistrin, Ber. 8, pag. 387. 761a) HUSEMANN-HILGER, Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl., pag. 129. — O. Inulin bis Seillin. 762) GMELIN-KRAUT, Cit. A. 5, pag. 562. 763) DRAGENDORFF, Materialien zu einer Monographie des Inulins. St. Petersburg 1870. 764) PRANTL, Das Inulin. München 1870. 764a) ANDERSON, Journ. f. pr. Chem. 47, pag. 449. 765) H. KILIANI, Ann. Chem. 205, pag. 147. 766) KILIANI, Cit. 765, pag. 152; LESCOEUR u. MORELLE, Compt. rend. 87, pag. 216. 767) FERROUILLAT u. SAVIGNY, Bull. Soc. chim. (2) 12, pag. 209. 768) DUBRUNFAUT, Compt. rend. 42, pag. 803; 64, pag. 764. 769) DRAGENDORFF, Cit. 763, pag. 80. 770) VILLE u. JOULIE, Bull. Soc. chim. (2) 7, pag. 262. 771) POPP, Ann. Chem. Pharm. 156, pag. 181. 771a) GELIS, Ann. Chim. Phys. (3) 57, pag. 234; BUIGNET, Compt. rend. 51, pag. 894; BOUCHARDAT etc. 772) DIECK u. TOLLENS, Ann. Chem. Pharm. 198, pag. 228. 773) POPP, Ann. Chem. Pharm. 156, pag. 190. 774) v. GROTE u. TOLLENS, Cit. C. 312, pag. 195. 775) KILIANI, Cit. 765, pag. 163. 776) DRAGENDORFF, Cit. 763, pag. 97. 777) PFEIFFER u. TOLLENS, Ann. Chem. 210, pag. 305; DRAGENDORFF, Cit. 763, pag. 121. 778) SCHÜTZENBERGER u. NAUDIN, Bull. Soc. chim. (2) 12, pag. 113. 779) DRAGENDORFF, Cit. 763, pag. 84; WEYHER v. REIDEMEISTER, Dorpat. Dissertat. med. 1880. 780) ETTI, Ber. 14, pag. 1826. 781) MUNTZ, Compt. rend. 87, pag. 679. 782) H. MÜLLER, Arch. d. Pharm. (3) 2, pag. 500. 783) WEYHER v. REYDEMEISTER, Chem. Centralbl. 1880, pag. 808; s. auch 779a. 784) WALLACH, Ann. Chem. 234, pag. 364. 785) SCHMIEDEBERG, Ber. 12, pag. 705; Zeitschr. f. phys. Chem. 3, pag. 112. 786) RICHE u. REMONT, Journ. de Pharm. (5) 2, pag. 291. — P. Lävulan bis Carragheen-Schleim. 787) GUÉRIN, Ann. chim. phys. (2) 49, pag. 252, 284. 788) v. LIPPMANN, Ber. 14, pag. 1509. 789) MUNTZ, Bull. Soc. chim. (2) 37, pag. 409. 789a) LEVALLOIS, Compt. rend. 93, pag. 281. 790) BEYER, Landw. Vers.-Stat. 9, pag. 177; 14, pag. 164. 791) EICHHORN, Landw. Vers.-Stat. 9, pag. 275. 792) E. STEIGER, Ber. 19, pag. 827. 793) E. SCHULZE u. E. STEIGER, Ber. 20, pag. 290. 794) E. v. LIPPMANN, Dtsche. Zuckerind. 1887, pag. 455; Ber. 20, pag. 1001. 795) REICHARDT, Ber. 8, pag. 807. 796) PAYEN, Jahresber. 1859, pag. 562; Compt. rend. 49, pag. 521; s. auch MORIN, Jahresber. d. Chem. 1880, pag. 1009; PORUMBARU, ebendas. pag. 1081. 797) R. W. BAUER, Journ. f. pr. Chem. (2) 30, pag. 382. 798) GREENISH, Ber. 14, pag. 2253; HUSEMANN, Pflanzenstoffe, 2. Aufl., pag. 278; Archiv d. Pharm. (3) 20, pag. 241, 321. 799) HUEPPE, Methoden der Bacterienforschung. Wiesbaden 1885, pag. 115. 800) SCHÜTZENBERGER, Ber. 7, pag. 192. 801) C. SCHMIDT, Ann. Chem. Pharm. 51, pag. 56. 802) FLÜCKIGER u. OBERMAYER, neues Repert. f. Pharm. 1868, pag. 350. 803) HÄDICKE, BAUER u. TOLLENS, Ann. Chem. 238, pag. 302. 804) STEINBERG? Journ. f. pr. Chem. 25, pag. 381. — Q. Gummi, Pflanzenschleim. 805) BEHRENS, Hilfsbuch z. Ausführung mikroskopischer Untersuchungen. Braunschweig 1883, pag. 314. 806) NEUBAUER, Journ. f. pr. Chem. 62, pag. 193. 807) GELIS, Journ. f. pr. Chem. 71, pag. 378. 807a) MASING, Archiv d. Pharm. (3) 15, pag. 216; Jahresber. d. Chem. 1879, pag. 905. 808) LÖWENTHAL u. HAUSMANN, Ann. Chem. 89, pag. 112. 809) BARFOED, Org. Anal., pag. 229. 810) SCHEIBLER, Ber. 1, pag. 58, 108; 6, pag. 612. 811) KILIANI, Ber. 13, pag. 2304. 812) CLAËSSON (KLASON), Ber. 14, pag. 1270. 813) SCHEIBLER, Ber. 17, pag. 1729. 814) v. LIPPMANN, Ber. 17, pag. 2238. 815) KILIANI, Ber. 15, pag. 36. 816) O'SULLIVAN, Ber. 17, Ref. pag. 170. 816a) GUYARD, Bull. Soc. chim. (2) 41, pag. 289. 817) GUERIN, Ann. chim. phys. (2) 49, pag. 283. 817a) BÉCHAMP, Compt. rend. 51, pag. 256. 818) GMELIN-KRAUT, Handb. 7, pag. 641. 819) SCHÜTZENBERGER u. NAUDIN, Cit. B., pag. 208, pag. 112. 820) FUDAKOWSKI, Ber. 11, pag. 1074. 821) FREMY, Compt. rend. 48, pag. 202; 49, pag. 561; Ann. Chem. Pharm. 67, pag. 290. 822) STÜDE, Ann. Chem. 131, pag. 244. 823) v. LIPPMANN, Org. d. Centr.-Ver. 18, pag. 33. 824) BODENBENDER u. PAULY, Zeitschr. d. Ver. 27, pag. 965. 825) R. W. BAUER, Journ. pr. Chem. (2) 34. pag. 47. 826) H. KILIANI, Ber. 19, pag. 3030. 827) GUÉRIN-VARRY, Cit. 817, pag. 274. 828) MARTIN in R. SACHSSE, Phytochemische Unter-

welcher nach Kiliani's neueren Untersuchungen die Formel $C_5H_{10}O_5$ zukommt, kann man zweifelhaft sein, ob sie den Kohlenhydraten zuzurechnen ist, da sie in

---

suchungen. Leipzig 1880, pag. 69. 829) C. Schmidt, Ann. Chem. Pharm. 51, pag. 33. 830) Guérin-Varry, Ann. chim. phys. (2) 49, pag. 248; 51, pag. 522. 831) Fremy, Journ. de Pharm. (3) 37, pag. 81. 832) v. Sandersleben in Sachsse's Phytochemische Untersuchungen, pag. 90. 833) R. Sachsse, Cit. A. 1. 834) Barfoed, Org. Anal., pag. 248. 835) Behrens, Hilfsbuch, Cit. 805, pag. 311. 836) Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreichs. Leipzig 1873, pag. 45. 836a) C. Schmidt, Ann. Chem. 51, pag. 51. 837) Kirchner u. Tollens, Ann. Chem. 175, pag. 215. 838) Sachsse, Cit. A. 1, pag. 176. 839) Guérin, Cit. 817, pag. 264. 840) Fudakowski, Cit. 820, pag. 1073. 841) Kirchner u. Tollens, Cit. 837, pag. 219. 842) R. W. Bauer, Journ. f. pr. Chem. (2) 30, pag. 387. 843) Braconnot, Journ. de chim. méd. 17, pag. 513 (1841). 844) C. Schmidt, Cit. 836a, pag. 41. 845) R. Sachsse, Cit. A. 1, pag. 167. 846) Gans n. Tollens, Persönl. Mitth. 847) Gmelin-Kraut, Handhuch, Cit. A. 5, pag. 654. 848) Gmelin-Kraut, Handbuch, pag. 652; R. Sachsse, Cit. A. 1, pag. 161. 849) C. Schmidt, Cit. 836a, pag. 29. 850) C. Schmidt, Cit. 836a, pag. 45. 851) Kirchner u. Tollens, Cit. 837, pag. 208. 852) Mulder, Journ. f. pr. Chem. 37, pag. 339. 853) Gans u. Tollens, Persönl. Mitth. 854) Schleyden, nach R. Sachsse, Cit. A. 1, pag. 162. 855) Frank, ebendas. pag. 163. 856) Stüde, Cit. 822, pag. 242. 857) Steinberg, Journ. f. pr. Chem. 25, pag. 379. 858) Poumarède u. Figuier, Journ. f. pr. Chem. 12, pag. 29. 859) Th. Thomsen, Journ. f. pr. Chem. (2) 19, pag. 146; Ber. 13, pag. 2168. 860) F. Koch, s. Cit. 398; Pharmac. Zeitschr. f. Russland 1886, pag. 620 ff.; Ber. 20, Ref. pag. 145. 861) W. Hoffmeister, Landw. Vers.-Stat. 33, pag. 159. 861a) Wieler, s. Koch, Cit. 860; Landw. Vers.-Stat. 32, pag. 307. — R. Cellulose bis Tunicin. 862) W. Henneberg, Beiträge zur Begründung einer rationellen Fütterung der Wiederkäuer, sogen. Weender-Beiträge, 2. Heft, 1864, pag. 48. 863) F. Schulze, Chem. Centralbl. 1857, pag. 321; das. nach Festschr., Beiträge z. Kenntniss des Lignins. Rostock 1856. 864) W. Henneberg, Ann. Chem. Pharm. 146, pag. 130. 865) Frank, Chemiker-Zeit. 10, pag. 1202, 1219. 866) Erdmann, Journ. f. pr. Chem. 76, pag. 385. 867) Behrens, Hilfshuch, pag. 244; J. Schlossberger, Journ. f. pr. Chem. 73, pag. 373. 868) Berthelot, Bull. Soc. chim. (2) 43, pag. 611. 869) Levallois, Bull. Soc. chim. (2) 43, pag. 83, 613. 870) Schlossberger, Cit. 867, pag. 369. 870a) Gelis, Ann. chim. phys. (3) 52, pag. 355. 871) Göppert, Journ. f. pr. Chem. 12, pag. 56. 872) Hoppe-Seyler, Ber. 4, pag. 16. 873) J. König, Nahrungs- und Genussmittel, 2. Thl. 1880, pag. 270. 874) A. Girard, Ber. 12, pag. 2085; 14, pag. 2834. 875) Blondeau de Carolles, Jahresber. d. Chem. 1863, pag. 567. 875a) Ders., Ann. Chem. 52, pag. 412. 876) Braconnot, Ann. chim. phys. (2) 12, pag. 172. 877) Hönig u. Schubert, Ber. 18, Ref. pag. 615. 878) Bechamp, Journ. f. pr. Chem. 69, pag. 449. 879) Braconnot, Ann. chim. phys. (2) 12, pag. 172. 880) Flechsig, Zeitschr. f. physiol. Chem. 7, pag. 523. 881) Bechamp, Compt. rend. 42, pag. 1213; 51, pag. 255. 882) Claësson (Klason), Journ. f. pr. Chem. (2) 20, pag. 19. 882a) Kern, Journ. f. Landwirthschaft 24, pag. 19. 883) Mulder, Journ. f. pr. Chem. 39, pag. 152. 884) Behrens, Hilfsbuch, pag. 239. 885) Poumarède u. Figuier, Compt. rend. 23, pag. 918. 886) A. W. Hofmann, Ann. Chem. 112, pag. 243. 887) Böttger, Journ. f. pr. Chem. 73, pag. 498. 888) P. Thénard, Compt. rend. 52, pag. 444. 889) v. Rechenberg, Journ. f. pr. Chem. (2) 22, pag. 23. 889a) Koch, Pharmac. Zeit. f. Russland 1886, pag. 652. 890) J. Post, Grundriss d. chem. Technol. Berlin 1877, 2. Bd., pag. 653. 891) Franchimont, Ber. 16, pag. 1872. 892) Cross u. Bevan, Ber. 16, pag. 415. 893) Behrens, Hilfsbuch, pag. 301. 894) Kügler, Dissertation, Halle 1884, pag. 33. 895) J. H. Gladstone, Journ. f. pr. Ch. 56, pag. 247. 896) Mulder, Jahresber. 1863, pag. 566. 897) Vogel, Jahresber. 1858, pag. 481. 898) W. Brown, Ann. Chem. 55, pag. 223. 899) Bolley, Ann. Chem. 106, pag. 235. 900) Béchamp, Ann. chim. phys. (3) 37, pag. 207; 46, pag. 351. 901) Eder, Ber. 13, pag. 169. 902) Gmelin-Kraut, Org. Chem. 7, Thl. 1, pag. 614. 903) Eder, Cit. 901, pag. 184. 904) Ders., Ber. 18, Ref. pag. 471. 905) Vieille, Bull. Soc. chim. (2) 39, pag. 527. 906) Post, Cit. 890, pag. 125. 907) Abel, Journ. f. pr. Chem. 101, pag. 488. 908) de Luca, Journ. f. pr. Chem. 85, pag. 378; Bonnet, ebendas., pag. 380. 909) Sarrau u. Vieille, Bull. Soc.

Digitized by Google

ihrem ganzen Verhalten sich denselben sehr nähert. Dasselbe wird aber auch wahrscheinlich mit einem nach E. FISCHER aus Erythrit durch Oxydation zu gewinnenden

chim. (2) 33, pag. 581. 910) BEILSTEIN, Handb. d. org. Chem., 2. Aufl., pag. 859. 911) Pharmacop. Germ., 2. Aufl., D.-A., pag. 60. 912) POST, Cit. 890, pag. 126. 912a) Dr. G. MÜNDER in Göttingen, Persönl. Mittheilung. 913) Ber. 17, Ref. pag. 369. 914) C. SCHMIDT, Ann. Chem. 54, pag. 318. 915) LÖWIG u. KÖLLIKER, Journ. f. pr. Ch. 39, pag. 439. 916) SCHÄFER, Ann. Chem. 160, pag. 312. 917) BERTHELOT, Compt. rend. 47, pag. 227. 918) FRANCHIMONT, Ber. 12, pag. 1938. 919) DRAGENDORFF, Analyse von Pflanzen u. Pflanzentheilen. Göttingen 1882, pag. 258. 920) FREMY n. TERREIL, Bull. Soc. chim. (2) 9, pag. 436. 921) FREMY, Bull. Soc. chim. (2) 37, pag. 409. 922) J. ERDMANN, Ann. Chem. Suppl. 5, pag. 223; 138, pag. 1. 923) BENTE, Ber. 8, pag. 476. 924) WIESNER, s. BEHRENS, Hilfsbuch, pag. 284; s. auch DÖPPING, Ann. Chem. Pharm. 45, pag. 286. 924a) GMELIN-KRAUT, Organ. Chem 7, Thl. 1, pag. 593. 925) v. HÖHNEL, Wien. Akad. Ber. 76, Abth. 1, 1877. 926) KUGLER, Dissert. über das Suberin. Halle 1884. 927) SIEWERT, Zeitschr. f. Chem. 1868, pag. 383; s. auch 926. — S. Pectinstoffe. 928) FREMY, Ann. chim. phys. (3) 24, pag. 5. 929) CHODNEW, Ann. Chem. Pharm. 51, pag. 355. 929a) WAGNER u. TOLLENS, Ann. Chem. Pharm. 171, pag. 355. 930) R. W. BAUER, Journ. f. pr. Chem. (2) 30, pag. 369. 930a) STANFORD, Ber. 16, pag. 1686. 931) MARTIN in SACHSSE's phytochem. Unters. Cit. 828, pag. 73. 932) MULDER, Jonrn. f. pr. Chem. 14, pag. 278; 15, pag. 293. 933) POUMARÈDE n. FIGUIER, Journ. f. pr. Chem. 12, pag. 31. 933a) REICHARDT, Arch. d. Pharm. (3) 10, pag. 116; Jahresber. d. Chem. 1877, pag. 905. 934) CHODNEW, Cit. 929, pag. 393. 935) STÜDE, Ann. Chem 131, pag. 250. 936) REICHARDT, Ber. 8, pag. 807. 937) V. REGNAULT, Journ. f. pr. Chem. 14, pag. 270. 938) FREMY, Cit. 928, pag. 30. 939) MULDER, Journ. f. pr. Chem. 14, pag. 285. 940) CHODNEW, Cit. 929, pag. 361. 941) FREMY, Cit. 928, pag. 39. 942) SCHEIBLER, Ber. 1, pag. 59; 6, pag. 618. 943) FREMY, Cit. 928, pag. 40; Journ. f. pr. Chem. 12, pag. 18. 944) CHODNEW, Cit. 929, pag. 388, 391. 945) ROCHLEDER u. v. PAYR, Jonrn. f. pr. Chem. 69, pag. 214; ROCHLEDER u. L. MAYER, ebendas., pag. 216. 946) ROCHLEDRR u. HLASIWETZ, Journ. f. pr. Chem. 56, pag. 100. 947) ROCHLEDER, Journ. f. pr. Chem. 72, pag. 394. — T. Arabinose bis Dambose. 948a) SCHEIBLER, Ber. 1, pag. 58, 108; 6, pag. 612. 948b) Ders., Ber. 17, pag. 1729. 949) CLAËSSON (KLASON), Ber. 14, pag. 1271. 950) MARTIN in SACHSSE's phytochem. Unters., pag. 69. 951) R. W. BAUER, Journ. f. pr. Chem. (2) 34, pag. 47. 952) H. KILIANI, Ber. 19, pag. 3030. 953) v. SANDERSLEBEN in SACHSSE's phytochem. Unters., pag. 90. 954) O'SULLIVAN, Ber. 17, Ref. pag. 170. 954a) GUERIN, Ann. chim. phys. (2) 49, pag. 258. 955) v. LIPPMANN, Ber. 17, pag. 2238. 956) GROTH, Ber. 6, pag. 615. 957) KILIANI, Ber. 20, pag. 345. 957a) STONE u. TOLLENS, Chemiker-Zeitung 11, No. 51, pag. 772. 958) CONRAD u. GUTHZEIT, Ber. 18, pag. 2905. 958a) STONE n. TOLLENS, Chemiker-Zeitung. 959) SCHEIBLER, Ber. 18, pag. 1321, Anmerk. 960) KILIANI, Ber. 20, pag. 1233. 961) BUTLEROW, Ann. Chem. Pharm. 120, pag. 295. 962) TOLLENS, Ber. 15, pag. 1629; Landw. Vers.-Stat. 1883, pag. 381. 963) O. LOEW, Journ. f. pr. Chem. (2) 33, pag. 321; (2) 34, pag. 51. 964) C. WEHMER u. TOLLENS, Ber. 19, pag. 707, 2135. 965) RENARD, Ann. chim. phys. (5) 17, pag. 289, 311; s. auch HENNINGER, Ber. 8, pag. 1344; 9, pag. 449; 10, pag. 495. 966) CARIUS, Ann. Chem. Pharm. 136, pag. 323. 967) O. LOEW, Cit. 963, pag. 341. 968) WEHMER, Dissert., Göttingen 1886, pag. 50. 969) MARCHAND, Journ. f. pr. Chem. 50, pag. 34, Anmerk. 970) C. WEHMER, Cit. 968, pag. 51. 971) SCHEERER, Journ. f. pr. Chem. 50, pag. 32. 972) CLOËTTA, Ann. Chem. 99, pag. 289; W. MÜLLER, Ann. Chem. 103, pag. 140; LIMPRICHT, Ann. Chem. 130, pag. 300. 973) KRUKENBERG, Jahresb. f. Th. Ch. 1881, pag. 340, cit. nach BEILSTEIN, org. Chem., 2. Aufl., pag. 839. 974) GALLOIS, FRES. Zeitschr. 4, pag. 264. 975) KÜLZ, FRES. Zeitschr. 16, pag. 135. 976) VOHL, Ann. Chem. Pharm. 99, pag. 125; 101, pag. 50. 977) MARMÉ, Ann. Chem. Pharm. 129, pag. 222. 978) NEUBAUER, FRES. Zeitschr. 12, pag. 45. 979) TANRET u. VILLIERS, Ann. chim. phys. (5) 23, pag. 389. 890) NEUBAUER u. v. CANSTEIN, Ber. 6, pag. 1411. 981) HILGER, Ann. Chem. Pharm. 160, pag. 333. 981a) FICK u. KOBERT, Chemiker-Zeitung 1887, pag. 676. 982) MAQUENNE, Bull. Soc. chim. (2) 47, pag. 291; Ber. 20, Ref. pag. 108. 984) TOLLENS, Ber. 15, pag. 1633. 985) Ders., Ann. Chem. 227, pag. 229; WEHMER u. TOLLENS, Ber. 19,

Körper, der Erythrose, $C_4H_8O_4$, der Fall sein, ebenfalls mit der aus Glycerin entstehenden Glycerose, $C_3H_6O_3$, und, es ist, um eine Grenze zu ziehen, am

pag. 707. 986) VOHL, Ber. 9, pag. 984. 987) NIETZKI u. BENCKISER, Ber. 18, pag. 499, 1833. 987a) Ebendas., pag. 1842. 988) VOHL, Ber. 7, pag. 106; Ann. Chem. Pharm. 105, pag. 332. 988a) GARREAU u. MACHELART, Jahresber. f. Chem. 1880, pag. 1072. 989) STÄDELER u. FRERICHS, Journ. f. pr. Chem. 73, pag. 48. 990) A. GIRARD, Bull. Soc. chim. (2) 11, pag. 498; Compt. rend. 67, pag. 820; 77, pag. 995; Ber. 6, pag. 1314. 991) CHAMPION, Bull. Soc. chim. (2) 16, pag. 301; Compt. rend. 73, pag. 114. 992) GIRARD, Compt. rend. 73, pag. 426. — U. Quercit bis Isodulcit. 993) BRACONNOT, Ann. chim. phys. (3) 37, pag. 392. 994) DESSAIGNES, Ann. Chem. Pharm. 81, pag. 103, 251. 995) HOMANN, Ann. Chem. Pharm. 190, pag. 282. 996) PRUNIER, Ann. chim. phys. (5) 15, pag. 1; Bull. Soc. chim. (2) 29, pag. 312; 32, pag. 22. 997) DESSAIGNES, Compt. rend. 33, pag. 308, 462. 998) SCHEIBLER, Ber. 5, pag. 845. 999) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 54, pag. 83. 1000) PRUNIER, Cit. 996, pag. 48. 1001) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 46, pag. 76. 1002) TIEMANN u. HAARMANN, Ber. 7, pag. 609. 1003) HLASIWETZ u. PFAUNDLER, Ann. Chem. Pharm. 127, pag. 362. 1004) C. LIEBERMANN u. HÖRMANN, Ann. Chem. 196, pag. 323; KRUIS, s. ebendas. pag. 333. 1005) BEREND, Ann. Chem. 196, pag. 328. 1006) RIGAUD, Ann. Chem. 90, pag. 292. 1007) W. WILL, Ber. 18, pag. 1316; 20, pag. 297. 1008) DEHN, Zeitschr. d. Ver. 15, pag. 562; citirt nach Jahresber. f. Zuckerfabr. 5, pag. 137. 1009) W. WILL, Ber. 20, pag. 1186. 1009a) B. RAYMAN, Bull. Soc. chim. (2) 47, pag. 668. 1010) WEBSKY, Ber. 18, pag. 1318; HIRSCHWALD, Ann. Chem. 196, pag. 330. 1011) E. FISCHER u. TAFEL, Ber. 20, pag. 1089, 1091. 1012) C. LIEBERMANN u. HAMBURGER, Ber. 12, pag. 1186. 1012a) HERRIG, Chemiker-Zeitung 1887, Rep. pag. 145. 1013) MALIN, Ann. Chem. Pharm. 145, pag. 197. — V. Mannit. 1014) GMELIN-KRAUT, Org. Chem. 7, Abth. 1, pag. 785. 1015) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 67, pag. 83. 1016) A. MUNTZ, Ber. 6, pag. 451. 1017) THÖRNER, Ber. 12, pag. 1635. 1018) STENHOUSE, Ann. Chem. Pharm. 51, pag. 349. 1018a) JAFFÉ, Zeitschr. f. physiol. Chem. 7, pag. 297. 1019) SCHEIBLER, Ber. 6, pag. 622. 1019a) DRAGENDORFF, Jahresber. d. Chem. 1879, pag. 854. 1020) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 46, pag. 83. 1021) KRUSEMAN, Over de betreekingen etc., Dissert. Haarlem 1876; Ber. 9, pag. 1465; MUNTZ u. AUBIN, Ber. 10, pag. 93. 1022) A. WACHTEL, Org. d. Centr.-Ver. 15, pag. 340 (1877). 1022a) HERZFELD, Ann. Chem. 220, pag. 363. 1023) SCHRÖDER, Ber. 12, pag. 562. 1024) LANDOLT, Opt. Drehungsverm., pag. 213. 1025) KLEIN, Ber. 12, pag. 2267; Bull. Soc. chim. (2) 29, pag. 357. 1026) ERLENMEYER u. WANKLYN, Ann. Chem. Pharm. 135, pag. 132. 1027) CARLET, Compt. rend. 51, pag. 137. 1028) PABST, Ber. 13, pag. 2425. 1029) HECHT u. IWIG, Ber. 14, pag. 1760. 1030) P. THENARD, Compt. rend. 52, pag. 444. 1030a) E. FISCHER, Ber. 20, pag. 832. 1031) BUTLEROW, Ann. Chem. Pharm. 111, pag. 247. 1032) ERLENMEYER u. WANKLYN, Ann. Chem. Pharm. 135, pag. 129; UPPENKAMP, Ber. 8, pag. 55; SCHORLEMMER, Ann. Chem. 199, pag. 141. 1033) BELL, Ber. 12, pag. 1274. 1034) HENNINGER, Ber. 7, pag. 264; s. auch Ber. 2, pag. 39; 6, pag. 1262. 1035) FAUCONNIER, Bull. Soc. chim. (2) 42, pag. 194. 1036) SCICHILONE u. DENARO, Ber. 16, pag. 426. 1037) R. SACHSSE, Ber. 4, pag. 837. 1038) J. EFFRONT, Ber. 18, Ref. pag. 383. 1038a) BODENBENDER, Zeitschr. f. Chem. 1864, pag. 724. 1039) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 50, pag. 372, 348. 1039a) UBALDINI, Ann. chim. phys. (3) 57, pag. 213. 1040) HIRZEL, Ann. Chem. Pharm. 131, pag. 50; s. auch GMELIN-KRAUT, Handb. 7, Abth. 1, pag. 793. 1041) BRENDECKE, Cit. F. 495, pag. 93. 1042) SMOLKA, Ber. 18, pag. 330. 1043) GRIMAUX, Bull. Soc. chim. (2) 42, pag. 209. 1044) G. BOUCHARDAT, Bull. Soc. chim. (2) 19, pag. 199. 1045) A. SSIWOLOBOFF, Ber. 17, Ref. pag. 282; 19, Ref. pag. 297. 1046) KNOP u. SCHNEDERMANN, Ann. Chem. Pharm. 51, pag. 132. 1046a) ROCHLEDER, Zeitschr. f. Chem. 1868, pag. 728. 1047) FAVRE, Ann. Chem. Pharm. 52, pag. 311; Ann. chim. phys. (3) 11, pag. 71. 1048) P. CLAËSSON (KLASON), Cit. B. 204, pag. 10. 1049) KLEIN, Bull. Soc. chim. (2) 29, pag. 363. 1050) STRECKER, Ann. Chem. Pharm. 73, pag. 59; KNOP, ebendas. 74, pag. 347. 1051) BERTHELOT, Bull. Soc. chim. (2) 43, pag. 538. 1052) KRUSEMAN, Ber. 9, pag. 1468; BOUCHARDAT, Ann. chim. phys. (5) 6, pag. 125. 1053) SOKOLOFF, Bull. Soc. chim. (2) 38, pag. 138. 1054) DESSAIGNES, Compt. rend. 33

Digitized by Google

besten, sämmtliche weniger als 6 Atome Kohlenstoff haltenden Stoffe einstweilen aus der Kohlenhydratgruppe auszuschliessen. Die Kohlenhydrate besitzen also Formeln wie $C_6H_{12}O_6$, $C_6H_{10}O_5$, $C_{12}H_{22}O_{11}$, und in der That theilt man sie häufig nach diesen Formeln in verschiedene Gruppen, welche nach den Hauptrepräsentanten der einzelnen Gruppen als Gruppe der Dextrose oder als Glycosen, $C_6H_{12}O_6$, Gruppe des Rohrzuckers oder der Saccharosen, $C_{12}H_{22}O_{11}$, Gruppe der Stärke oder der Cellulose, $C_6H_{10}O_5$, benannt werden (s. u.).

Es geht jedoch, wenigstens mit grosser Wahrscheinlichkeit, aus manchen später zu betrachtenden Umständen hervor, dass viele Kohlenhydrate, denen die Formel $C_6H_{10}O_5$ zugeschrieben wird, ein grösseres, z. Th. viel grösseres, Molekül besitzen, so dass ihre Formel durch $nC_6H_{10}O_5$ ausgedrückt werden muss, und bei einigen früher als $C_{12}H_{22}O_{11}$ angenommenen Kohlenhydraten ist dies ebenfalls jetzt erwiesen.

Eigenschaften der Kohlenhydrate.

Von den allgemeinen Eigenschaften der Kohlenhydrate muss besonders Folgendes berücksichtigt werden.

Die Kohlenhydrate sind stets ganz oder fast neutral reagirende (Ausnahme z. B. Arabinsäure, s. übrigens oben) indifferente Stoffe, welche nur lose Verbindungen mit anderen Stoffen, speciell mit Basen, eingehen, und folglich werden Stoffe wie Methyl-Hydroxy-Glutarsäure, $C_6H_{10}O_5$, und ihre Lactonsäure $C_6H_8O_4$, und wie die Saccharine, welche die allgemeine Formel der Kohlenhydrate besitzen, aber sehr leicht in Säuren übergehen, hierdurch ausgeschlossen.

Die Kohlenhydrate haben mancherlei gemeinsame Eigenschaften, und zwar besitzen sie diese Eigenschaften entweder direkt, wie die unter dem Namen

pag. 462. 1054a) KNOP, Journ. f. pr. Chem. 48, pag. 362. 1055) GRANGE, Bull. Soc. chim. (2) 12, pag. 104. 1056) FRANCHIMONT, Ber. 11, pag. 2059. 1057) BERTHELOT, Chim. org. 2, pag. 177 ff. 1057a) G. BOUCHARDAT, Ann. chim. phys. (5) 6, pag. 102. 1058) FAUCONNIER, Bull. Soc. chim. (2) 36, pag. 642; 41, pag. 119; ALEKIN, Bull. Soc. chim. (2) 42, pag. 328. 1059) VIGNON, Ann. chim. phys. (5) 2, pag. 459. 1060) FAUCONNIER, Bull. Soc. chim. (2) 42, pag. 194. 1061) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 57, pag. 312. 1062) GEUTHER, Ann. Chem. 221, pag. 59. — W. Dulcit u. s. w. 1063) LAURENT, Journ. f. pr. Chem. 49, pag. 403. 1064) JAQUELAIN, GMELIN-KRAUT, Handb. 7, Abth. 1, pag. 812. 1065) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 41, pag. 452. 1066) EICHLER, Chem. Centralbl. 1859, pag. 522. 1067) KUBEL, Journ. f. pr. Chem. 85, pag. 372. 1068) v. GILMER, Ann. Chem Pharm. 123, pag. 372. 1069) HECHT, Ann. Chem. Pharm. 165, pag. 148. 1070) ERLENMEYER u. WANKLYN, Ann. Chem. Pharm. 135, pag. 132. 1071) BERTHELOT, Chim. org. 2, pag. 209. 1071a) FUDAKOWSKI, Ber. 9, pag. 1603. 1072) HÄDICKE u. TOLLENS, Ann. Chem. 238, pag. 316. 1073) E. FISCHER u. TAFEL, Ber. 20, pag. 1091. 1074) BECHAMP, Compt. rend. 51, pag. 257. 1074a) G. BOUCHARDAT, Ann. chim. phys. (4) 27, pag. 145. 1075) CLAËSSON (KLASON), Cit. B. 204, pag. 15. 1076) BERTHELOT, Cit. 1071; Ann. chim. phys. (3) 54, pag. 77. 1077) MÜNTZ u. MARCANO, Bull. Soc. chim. (2) 42, pag. 289. 1078) J. BOUSSINGAUT, Ann. chim. phys. (4) 26, pag. 376. 1078a) VINCENT, Bull. Soc. chim. (2) 34, pag. 218. 1079) SCHEIBLER, Ber. 18, pag. 1321, Anmerk. 1080) H. KILIANI, Ber. 20, pag. 1233. 1081) SCHEIBLER, Ber. 17, pag. 1732. 1082) SCHMIEDEBERG, Zeitschr. f. physiol. Chem. 3, pag. 121. 1083) DRAGENDORFF, Analyse von Pflanzen u. Pflanzentheilen. Göttingen 1882, pag. 87, 90, 93. 1084) SCHUPPE, Beiträge zur Chemie des Holzgewebes, citirt nach 1085. 1085) WIELER, Landw. Vers.-Stat. 35, pag. 342. 1086) DRAGENDORFF, Archiv f. d. Naturkunde Liv-, Ehst- u. Kurlands, 2. Ser., Bd. 8. Dorpat 1882 (1878); citirt nach 1085, pag. 344. 1087) J. KÖNIG, Landw. Vers.-Stat. 16, pag. 415. 1088) WIELER, Landw. Vers.-Stat. 35, pag. 356. 1089) DRAGENDORFF u. KUBLY, Zeitschr. f. Chemie 1866, pag. 411. 1090) KEUSSLER, Dissertation, Riga; citirt nach 1091. 1091) SEIDEL, Dorpater Dissertation, woselbst weitere bez. Angaben. — Citate 1092 ff. s. w. u.

»Glycosen« zusammengefassten Stoffe, z. B. der Traubenzucker oder die Dextrose, oder aber sie lassen sich leicht in Körper überführen, welche diese Eigenschaften besitzen; hierher gehören z. B. Rohrzucker, Cellulose und Stärke, welche sich in Glycosen überführen lassen.

Bei einigen unzweifelhaften Kohlenhydraten fehlt die eine oder andere der weniger wichtigen Eigenschaften, einige Eigenschaften sind jedoch unerlässlich, und es muss, falls sie ebenfalls fehlen, die betr. Substanz aus der Reihe der Kohlenhydrate gestrichen werden, wenn sie auch indifferent und von der Zusammensetzung $C_6H_{12}O_6$ oder $C_6H_{10}O_5$ ist.

Diese Eigenschaften sind:

a) Die Fähigkeit, alkalische Metallsalzlösungen zu **reduciren** und sich mit Alkalien **gelb** zu färben.

b) Die Fähigkeit, die Ebene des polarisirten Lichtes zu **drehen.**

c) Die Fähigkeit, mit Hefe in Berührung Zerfall zu Alkohol und Kohlensäure, d. h. **Gährung**, zu erleiden.

d) Die Eigenschaft, beim Erhitzen mit Salz- oder Schwefelsäure unter Bildung von **Lävulinsäure,** Huminsubstanz und Ameisensäure zu zerfallen.

e) Die Eigenschaft, mit essigsaurem **Phenylhydrazin,** d. h. einem Gemenge von 2 Thln. salzsaurem Phenylhydrazin und 3 Thln. essigsaurem Natron, welches auf 20 Thl. Wasser und 1 Thl. Kohlenhydrat angewandt wird, nach kürzerer Zeit einen meist aus gelben Nadeln bestehenden **Niederschlag** zu geben.

f) Verschiedene **Farbenreactionen** mit Säuren und aromatischen Alkoholen (s. u. Reactionen der Dextrose).

g) Einige Kohlenhydrate, wie Cellulose und Stärke, sind in Wasser ganz oder fast ganz unlöslich, andere dagegen sehr löslich; die schwer in Wasser löslichen werden durch Erhitzen mit Säure unter Wasseraufnahme (Hydrolyse) meist in lösliche übergeführt.

In Alkohol sind sie um so weniger löslich, je concentrirter derselbe ist, in absolutem Alkohol sind fast alle Kohlenhydrate schwer löslich oder unlöslich, ebenso in Aether.

h) In stärkerer Hitze zersetzen sich alle Kohlenhydrate unter Bräunung und nachheriger Verkohlung, indem eine Reihe verschiedener Produkte entstehen.

Nur einzelne nicht den eigentlichen Kohlenhydraten zuzuzählende Substanzen, wie der Inosit, sind einer theilweisen Sublimation fähig.

Die unter a, d, e, f genannten Eigenschaften (Reductionsfähigkeit, Lävulinsäurebildung, Phenylhydrazin- und Farbenreactionen) finden sich bei jedem wahren Kohlenhydrat ohne Ausnahme direkt oder nach dem Ueberführen in hydrolytische Derivate, b (Polarisation) wahrscheinlich ebenfalls, doch kann sie bei Gemengen verdeckt bleiben, c (Gährfähigkeit) wird für einige sonst alle Eigenschaften der Kohlenhydrate besitzende Stoffe in Abrede gestellt.

Nach vielen anderen sowie nach unveröffentlichten Versuchen von STONE und TOLLENS ist die Gährfähigkeit der Glycosen mit gewöhnlicher Bierhefe eine sehr verschiedene, indem einige wie Dextrose, Lävulose sehr schnell, andere wie Galactose langsamer aber noch vollständig, andere wie Arabinose sehr langsam und unvollständig gähren, indem vielleicht Milchsäuregährung dazu tritt.

Die Kohlenhydrate krystallisiren z. Thl. sehr schön und ziemlich leicht, z. Thl. schwieriger und weniger deutlich, z. gr. Thl. gar nicht, höchstens nehmen

einige dieser letzteren krystalloïde Struktur an, indem sie sich in Sphärokrystallen oder in das Licht polarisirenden Körnchen abscheiden.

Das Krystallisiren auch der bestkrystallisirenden Stoffe dieser Gruppe findet im allgemeinen schwerer und langsamer als das Krystallisiren von Stoffen aus anderen Gruppen, speciell der aromatischen, statt, und dies um so mehr, je mehr Beimengungen vorhanden sind, so dass selbst die im reinen Zustand sehr leicht krystallisirenden zuweilen sehr schwer in krystallinische Form überzuführen sind.

Vorkommen und Entstehung der Kohlenhydrate.

Darüber, wie sich die Kohlenhydrate in den Pflanzen bilden, ist wenig Specielles bekannt.

Sicher ist, dass sie aus der Kohlensäure der Luft im Lichte unter Hinzutritt von Wasser und Austritt von Sauerstoff entstehen, denn grüne, Chlorophyll haltende, zu den Phanerogamen gehörende Pflanzen bilden kein Kohlenhydrat, wenn sie in kohlensäurefreier Luft sich befinden, ja sie gehen dann zu Grunde, und ein Darbieten von organischer Substanz, z. B. organisch-sauren Salzen im Boden ändert nichts hieran, sobald man für wirklichen Abschluss der Kohlensäure sorgt (1101).

Wahrscheinlich sind die folgenden Gleichungen der Ausdruck dieser Reaction:

$$\text{I.}\quad 6CO_2 + 6H_2O = \underset{\text{Glycose.}}{C_6H_{12}O_6} + 12O$$

$$\text{II.}\quad 6CO_2 + 5H_2O = \underset{\text{Stärke.}}{C_6H_{10}O_5} + 12O$$

$$\text{III.}\quad 12CO_2 + 11H_2O = \underset{\text{Rohrzucker.}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + 24O$$

Der Vorgang der Gleichung II wird besonders von Sachs (11), Gleichung I von Boussingault, Reinke (12) u. A. vertreten. Vielleicht bildet das Kohlensäure-Anhydrid CO_2 erst $CO(OH)_2$, welches sich dann weiter desoxydirt (13).

Von Baeyer (14) und später von Wurtz (15) ist die Hypothese aufgestellt, dass aus Kohlensäure und Wasser sich das Aldehyd der Ameisensäure, Formaldehyd, CH_2O, bilden und dies sich dann zu $C_6H_{12}O_6$ oder anderen Kohlenhydraten polymerisiren soll. Zur Stütze dieser Hypothese wird herangezogen, dass in den verschiedensten Pflanzenblättern reducirende, aldehydartige Stoffe vorhanden sind, welche man durch Destillation mit Wasser erhält, und unter welchen Formaldehyd vorhanden sein kann (16, 17). Andererseits ist nicht zu verschweigen, dass die Blätter in einer Lösung von Formaldehyd sich bei Abwesenheit von Kohlensäure nicht mit Stärke erfüllt haben, wie dies mit Lösungen von anderen Kohlenhydraten, ja Glycerin u. a. der Fall ist (18).

Ausser der oben ausgeführten Theorie, wonach die Kohlenhydrate aus Kohlensäure und Wasser unmittelbar durch Reduction entstehen, wird übrigens die von Liebig aufgestellte Meinung, dass die Kohlensäure stufenweise reducirt wird, z. B. von Ballo (19a) noch aufrecht erhalten. Aus der Kohlensäure könnten zuerst durch Verlust an Sauerstoff Ameisensäure und Oxalsäure entstehen, aus diesen dann andere organische Säuren, welche gleich den vorigen in den Pflanzen vorkommen, wie Glycolsäure, Bernsteinsäure, Apfelsäure, Weinsäure, und schliesslich sollen diese Säuren durch weitergehende Reduction in Glycose übergehen. Zur Stütze dieser Hypothese wird u. a. angeführt, dass in einigen Pflanzen, besonders den Crassulaceen, wenn letztere sich im Dunkeln befinden, gewisse Mengen Säuren vorkommen, dass jedoch, wenn die Pflanzen ins Licht gebracht werden, die Säuren unter Entwicklung von Sauerstoff verschwinden (1118).

In den chlorophyllhaltigen Pflanzenorganen, speciell den Blättern,

finden diese Reactionen statt, und folglich findet man in den Blättern stark FEHLING'sche Lösung reducirende Substanz, welche meist kurz als Glycose angesprochen wird. Zuweilen ist Rohrzucker vorhanden (19) (s. oben, Gleichung III), und vielfach ist in den Chlorophyllkörnern Stärke in sehr kleinen Partikelchen (20) (s. a. Stärke).

Aus den Blättern wandert das dortgebildete Kohlenhydrat in die zur Aufspeicherung und Ansammlung bestimmten Reservestofforgane, d. h. in die Samen, Wurzeln, Knollen, Rinden, wo es bei späterer Vegetation zur ersten Ernährung der neu entstandenen Pflanze oder zur Ernährung der ursprünglichen Pflanze in einer neuen Vegetationsperiode dient.

Diese Reservestoff-Ansammlungen werden vom Menschen zur Gewinnung und Reindarstellung der Kohlenhydrate benutzt (s. u.).

Constitution der Kohlenhydrate.

Ueber die Constitution der Kohlenhydrate hat zuerst FITTIG (21) eine umfassende Theorie gegeben. Trotzdem ist die Constitution der Kohlenhydrate nur theilweise aufgeklärt (21a). Es kommt hier zweierlei in Betracht.

a) Die Constitution der einfachsten Kohlenhydrate, welche nach jetziger Annahme die Gruppe $C_6H_{12}O_6$ enthalten, und mit dem generellen Namen» Glycose« belegt werden.

b) Die Constitution der complicirteren Kohlenhydrate (z. B. Rohrzucker, Dextrin, Stärke, Cellulose), in welchen sich mehrere dieser einfachen Gruppen finden.

Die Kohlenhydrate $C_6H_{12}O_6$, die Glycosen, besitzen 2 Atome Wasserstoff weniger als der Mannit oder der Dulcit, $C_6H_{14}O_6$, und sie stehen in genauem Zusammenhange mit diesen beiden Körpern, da Mannit sich aus Dextrose und Lävulose, Dulcit aus Galactose mit Natriumamalgam herstellen lassen, und da aus Mannit durch Oxydation Lävulose gebildet worden ist (s. u.).

Da Mannit und Dulcit 6werthige Alkohole mit normaler Kohlenstoffreihe (s. Mannit, Dulcit) sind, so schien die Constitution der Glycosen einfach diejenige von Aldehyden dieser Alkohole zu sein, denn bekanntlich zeigen ein Aldehyd und der zugehörige Alkohol eine Differenz von 2 Atomen Wasserstoff.

Mit dieser Annahme schien die gegenseitige Umwandlungsfähigkeit auf das beste übereinzustimmen, so dass sie eine Zeitlang fast allgemein angenommen wurde, und die Eigenschaft der Glycosen, alkalische Metallsalzlösungen (FEHLING'sche Lösung) zu reduciren, schien durch die Aldehydnatur derselben sehr leicht erklärbar.

Aus dem Verhalten der Glycosen zu Essigsäure-Anhydrid und Chloracetyl scheint andererseits hervorzugehen, dass die Glycosen das Verhalten 5werthiger Alkohole zeigen, folglich 5 Hydroxylgruppen besitzen, und die Structur des Traubenzuckers (der Dextrose) wäre hiernach:

$$\begin{matrix} CH_2OH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ COH \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} CH_2OH \\ (CHOH)_4 \\ COH \end{matrix}.$$

Zwei Schwierigkeiten zeigen sich jedoch bei dieser Annahme, erstens die Schwierigkeit, die Existenz der Isomerien der Glycosen $C_6H_{12}O_6$ zu erklären, da man nur eine Structurformel mit der Aldehydgruppe und normal gelagerter Kohlenstoffkette construiren kann, und zweitens der Umstand, dass die Gly-

cosen (Traubenzucker oder Dextrose u. s. w.) sich an der Luft nicht oxydiren, was voraussichtlich der Fall sein würde, wenn diese Körper wahre Aldehyde wären, ferner die Schwierigkeit, dass auch eine andere für die Aldehyde sehr charakteristische Eigenschaft (welche auch bei polymerisirten Aldehyden, z. B. Oxymethylen, in ausgezeichneter Weise sich zeigt), die Röthung von schwefligsaurer Fuchsinlösung, bei den Glycosen nicht eintritt.

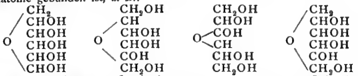
Von diesen Schwierigkeiten ist diejenige der Existenz der Isomerien durch Annahme der Theorie von VAN T'HOFF und LEBEL (s. u.) umgangen oder fortgeräumt worden, nicht aber die übrigen.

Man hat also, sich dessen erinnernd, dass Ketone den Aldehyden isomer sind und ebenfalls 2 Atome Wasserstoff weniger besitzen als die zugehörigen Alkohole, für die Glycosen oder einige derselben (besonders die Lävulose (22) Ketonlagerung angenommen, und in der That hat man auf diese Weise neben Erklärung mancher Isomerien den Vortheil, dass die Nichtoxydirbarkeit der Glycosen an der Luft nichts auffallendes mehr bietet. Solche Formeln sind u. a. folgende:

CH_2OH	CH_2OH
CHOH	CHOH
CHOH	CHOH
CHOH	CO
CO	CHOH
CH_2OH	CH_2OH

Die Fähigkeit, Metalllösungen zu reduciren, würde dann ähnlich wie bei dem Acetylcarbinol von EMMERLING (23) und dem Benzoylcarbinol von ZINCKE (24) durch die Gegenwart von CO neben einem mit Hydroxyl versehenen C-Atom sich erklären.

Noch wahrscheinlicher ist aber meiner Ansicht nach eine Structur der Glycosen, welche weder diejenige des Aldehydes, noch diejenige eines Ketones ist, sondern welche an diejenige des Aethylen- und Propylenoxydes erinnert, d. h. bei welcher nicht die Gruppen —COH oder >CO vorhanden sind, sondern bei welcher das betreffende Atom Sauerstoff an 2 verschiedene Kohlenstoffatome gebunden ist, z. B.:



Dextrose? Lävulose? Sorbose? u. s. w.

Man sieht, dass auf diese Weise Mannigfaltigkeit der Strukturen möglich ist, und dass andererseits die Nichtoxydirbarkeit an der Luft und die Oxydirbarkeit durch alkalische Metallsalzlösungen (die Fähigkeit, FEHLING'sche Lösung zu reduciren) sich leicht dadurch erklären, dass beim Erwärmen mit solchen alkalischen Lösungen Wasser aufgenommen und diese Bindung 2er Kohlenstoffatome durch Sauerstoff gelöst wird, so dass z. B. aus der ersten und der zweiten der obigen Formeln die folgenden entstehen:

CH_2OH		CH_2OH		CH_2OH		CH_2OH
CHOH		CHOH		CHOH		CHOH
CHOH		CHOH		CHOH		CHOH
CHOH	d. h.	CHOH	und	CHOH	d. h.	CHOH
CHOH		CHOH		$C{OH \atop OH}$		CO
$CH{OH \atop OH}$		COH				CH_2OH
		$+ H_2O$		CH_2OH		$+ H_2O$

somit im ersten Falle ein Aldehyd, im zweiten ein Keton, welche beide mit ihrer direkt vorhandenen oder aber durch die benachbarten Hydroxylgruppen bewirkten Reductionskraft auftreten (25). Die Glycosen sind also nicht fertig gebildete Aldehyde oder Ketone, werden jedoch in den betreffenden Reactionen (bes. sobald Alkali gegenwärtig ist) momentan in solche übergeführt, s. a. Colley (25).

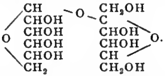
Die Ueberführung in Mannit resp. Dulcit bei der Hydrogenisation und die Bildung der Lävulose aus Mannit lässt sich mittelst dieser Formeln ebenso leicht wie mittelst der übrigen erklären, ebenso auch die Anlagerung von Cyanwasserstoff.

Ein Vortheil dieser Formeln gegenüber den oben angegebenen ist weiter die Möglichkeit, welche sie bieten, die Entstehung verschiedener Säuren, wie Glyconsäure, Trioxybuttersäure und Glycolsäure, aus verschiedenen Glycosearten durch Oxydation zu erklären, indem die Kohlenstoffatome, welche mit doppelt gebundenem Sauerstoff verbunden sind und die Angriffspunkte für das oxydirende Agens bieten, je nach ihrer Lage in der Mitte oder am Ende des Moleküles den betr. Zerfall des letzteren mehr oder weniger begünstigen werden.

Positive Beweise für die Richtigkeit dieser oder jener Formeln sind noch nicht erbracht.

Darüber, wie die Einzelgruppen C_6 in den mehr Kohlenstoffatome enthaltenden Kohlenhydraten mit einander verbunden sind, lassen sich ebenfalls nur Vermuthungen äussern. Der Umstand, dass das Reductionsvermögen der Glycosen gegen Metallsalzlösungen (Fehling'sche Lösung) bei manchen Kohlenhydraten, welche sich erwiesenermaassen unter Abscheidung von Glycosen spalten, wie z. B. beim Rohrzucker, nicht vorhanden ist, deutet an, dass in denselben die Gruppen, welche in den Glycosen die Reduction bewirken, nicht im freien Zustande existiren, somit gegenseitig gebunden sein müssen. S. hierüber Fittig (21), Michael (30).

Meiner Ansicht (25) nach ist die Structur des Rohrzuckers folgende oder eine ähnliche, d. h.



Mit der näheren Structur der Zuckerarten haben van t'Hoff und Lebel fast gleichzeitig sich beschäftigt und die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffes auf diese Guppe angewandt (31, 32), s. a. neuerdings Wislicenus (1099).

Wie ein Blick auf die oben befindlichen Formeln zeigt, sind in den Glycosen 4 asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden, d. h. die sämmtlichen Valenzen (je 4) dieser 4 C-Atome sind durch verschiedene Elemente oder Gruppen gesättigt, z. B. diejenigen der in der folgenden Formel

$$\begin{array}{l} 1CH_2OH \\ \mathbf{2C}HOH \\ \mathbf{3C}HOH \\ \mathbf{4C}HOH \\ \mathbf{5C}HOH \\ 6COH \end{array}$$

durch stärkeren Druck hervorgehobenen, so ist z. B. das mit 2 bezeichnete Atom mit den 4 Bestandtheilen CH_2OH, H, OH, $C_4H_7O_4$ verbunden, das mit 3 be-

zeichnete mit $C_2H_5O_2$, H, OH, $C_3H_5O_3$ u. s. w., sie zeigen also die Eigenthümlichkeit, welche jene beiden Autoren mit Asymmetrie des betreffenden Kohlenstoffatoms bezeichnen.

Da nun die mit optischem Drehungsvermögen begabten Körper sämmtlich diese Eigenthümlichkeit besitzen, muss nach VAN T'HOFF und LEBEL letztere die Ursache derselben sein. Wie besonders VAN T'HOFF entwickelt, kommt man bei näherer Betrachtung der betreffenden Verhältnisse zu dem Schlusse, dass jedes asymmetrische Kohlenstoffatom die mit ihm verbundenen Elemente und Gruppen in 2 verschiedenen Anordnungen enthalten kann, die zwar durch Formeln wie die obigen, welche die Lagerung der Atome im Raume (also nicht nur in der Ebene des Papieres) nicht berücksichtigen, nicht angedeutet werden, aber vorhanden sein müssen; die so entstehenden beiden Gebilde verhalten sich zu einander so, wie sich ein beliebiger Gegenstand zu seinem Spiegelbilde verhalten muss.

Folglich sind von jeder, asymmetrischen Kohlenstoff enthaltenden Verbindung 2 Modificationen vorhanden, welche in chemischer Hinsicht sich fast oder ganz gleich verhalten, aber andere Unterschiede zeigen können, besonders etwas verschiedene physikalische Eigenschaften.

Speciell wird, wie gesagt, das Drehungsvermögen der genannten Substanzen durch den asymmetrischen Kohlenstoff veranlasst, und es müssen nach der genannten Theorie 2 Modificationen existiren, welche sich durch ihr optisches Verhalten unterscheiden, von welchen also vielleicht die eine die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts, die andere nach links dreht. Es liegen die Verhältnisse also ähnlich wie bei der Weinsäure, Apfelsäure, Mandelsäure, welche bekanntlich asymmetrischen Kohlenstoff besitzen und in mehreren entgegengesetzt drehenden Modificationen auftreten.

Somit können von den Glycosen, je nachdem das erste, zweite, dritte u. s. w. der asymmetrischen Kohlenstoffatome in der einen oder der anderen Lagerungsmodification vorkommt, mehrere sich chemisch gleich oder annähernd gleich, physikalisch und besonders optisch ganz verschieden verhaltende Stoffe entstehen, und möglicherweise beruht der beobachtete Unterschied der Glycosen auf diesen Verhältnissen.

Molekulargrösse der Kohlenhydrate.

Wie oben angegeben, sind manche Kohlenhydrate bekannt, welche grössere Moleküle besitzen als die Glycosen, $C_6H_{12}O_6$, z. B. sind Rohr- und Milchzucker nach jetziger Annahme $C_{12}H_{22}O_{11}$, und es hat sich gezeigt, dass diese aus zwei Gruppen von je 6 Atomen Kohlenstoff zusammengesetzt sind. Von anderen Kohlenhydraten (wie Stärke, Dextrin, Cellulose) ist die Molekulargrösse unbekannt, alles deutet darauf hin, dass in denselben eine ganze Reihe von Einzelgruppen von je C_6 enthalten ist, so dass die Moleküle bis C_{120}, C_{144} oder noch mehr Kohlenstoff enthalten mögen.

Zur Bestimmung der Molekulargrösse der Kohlenhydrate kann man die Dampfdichte-Methode nicht benutzen, weil kein Kohlenhydrat flüchtig ist. Man muss also suchen, Verbindungen mit anderen Stoffen herzustellen, und hat zu diesem Zweck die Alkalien, alkalischen Erden und das Bleioxyd benutzt.

Mit Bleioxyd sind vor längerer Zeit wenig bestimmte Resultate besonders von MULDER erlangt. Besser eignen sich Natron und Kali hierzu (26), und man findet, dass von verschiedenen Kohlenhydraten ganz verschiedene Mengen

sich mit 1 Atom Na oder K verbinden, so z. B. bei Dextrose oder Lävulose $C_6H_{12}O_6$, beim Rohrzucker, dem Milchzucker, der Maltose $C_{12}H_{22}O_{11}$, bei der Stärke $C_{24}H_{40}O_{20}$. Hierdurch ergiebt sich, dass das Molekül des Traubenzuckers nicht weniger Kohlenstoff als C_6, dasjenige des Rohrzuckers, des Inulins und einiger anderer Stoffe nicht weniger als C_{12}, dasjenige der Stärke nicht weniger als C_{24} enthalten kann, es ergiebt sich also eine Minimalgrösse, dagegen nicht die absolute Grösse, denn es kann ja z. B. die Stärke einen Complex von $3 \times C_{24} = C_{72}$, welcher 3 Atome Natrium binden wird, besitzen, oder einen noch grösseren, das Inulin einen solchen von $3 \times C_{12} = C_{36}$. Doch gewinnt man jedenfalls werthvolle Andeutungen auf diese Weise.

Aehnliches lässt sich über die Verbindungen der Kohlenhydrate mit den alkalischen Erden berichten, nur tritt hier noch die Schwierigkeit hinzu, dass häufig mehrere Verbindungen derselben Stoffe in verschiedenen Verhältnissen existiren. In Betreff der Anwendung des Bleioxydes zur Molekulargewichtsbestimmung ist zu bemerken, dass sich sehr leicht basische Verbindungen bilden.

Es ist versucht worden, auf die verschiedene Fähigkeit der Kohlenhydrate, durch Pergamentpapier zu diffundiren, Schlüsse über die Molekulargrösse zu bauen, doch sind bis jetzt nur wenig Versuche hierüber angestellt [s. bes. Musculus und Arth. Meyer (27)]. Es hat sich ergeben, dass diejenigen Stoffe, welchen man geneigt ist, hohe Formeln zuzuschreiben, zu den colloïdalen Substanzen gehören (28).

Musculus und Meyer fanden folgende relative Diffusionsgeschwindigkeit:

Dextrosehydrat, $C_6H_{12}O_6$, H_2O	100
Galactose	96
Lävulose	90
Rohrzucker	82
Milchzucker	77
Maltose	64
Diglycose (s. d.)	14
γ-Dextrin (Achroodextrin)	7
α-Dextrin (Amylodextrin)	1

Andererseits hat die von Kiliani untersuchte Bildung von Cyanwasserstoffadditionsprodukten und Hydroxysäuren mit 7 Atomen Kohlenstoff aus den Glycosen bestätigt, dass letztere 6 Atome Kohlenstoff im Molekül enthalten müssen (22).

Es folgt also als Gesammtergebniss der bisherigen Untersuchungen, dass es Kohlenhydrate mit C_6 giebt (z. B. Dextrose), solche, welche wahrscheinlich C_{12} (und nicht mehr) (z. B. Rohrzucker) enthalten, und solche, welche mit Wahrscheinlichkeit mehr als C_{12} (also $n \times C_6$ worin $n > 2$) enthalten (z. B. Stärke). Wenn man nach dem Hauptrepräsentanten der Kohlenhydrate, dem Zucker, den Namen Saccharide einführt, kann man folglich die ersten Monosaccharide, die zweiten Disaccharide, die dritten resp. Tri-, Tetra- oder Polysaccharide nennen.

Scheibler (29) schlägt vor, die Disaccharide mit Namen, welche auf »biose« endigen, zu bezeichnen, die Trisaccharide »triosen« zu nennen u. s. w. Wenn die Constitution der betreffenden Substanzen ganz fest steht, und wenn die Schaffung neuer Namen keine Verwirrung hervorbringt, mag dies gut sein. Im Allgemeinen scheint mir jedoch besser zu sein, z. B. dem Milchzucker

seinen Namen zu lassen und Namen wie Maltobiose, Lactobiose, Raffinotriose etc. zu vermeiden.

Von den Componenten C_6, welche die Polysaccharide bilden, können verschiedene in den mannigfachsten Variationen gleichzeitig mit einander verbunden sein, und demzufolge eine ausserordentlich grosse Anzahl der Polysaccharide existiren, während die Zahl der Monosaccharide, d. h. der einfachen Glycosen, beschränkt ist, indem augenblicklich nicht mehr als 4 derselben sicher bekannt sind, obgleich noch mehrere andere Mitglieder dieser Gruppe in der Literatur aufgeführt werden.

Wenn 4 einfache Glycosen sich zu je 2 unter Austritt von 1 Mol. H_2O mit einander verbinden, können, je nachdem die Componenten gleichartig oder verschiedenartig sind, 10 Di-Saccharide entstehen, und dies, wenn diese Reaction nur auf eine Weise möglich ist, wenn jedoch, wie dies die Existenz einerseits von reducirenden, andererseits von nicht reducirenden Di-Sacchariden anzeigt, verschiedene Arten der Condensation möglich sind, müssen wenigstens 20 solche Di-Saccharide existiren, und bei den complicirteren Sacchariden, welche vielleicht 6, 12 und mehr Einzelgruppen enthalten können, ist einstweilen jede Schätzung der Zahl der Isomeren unmöglich (s. u. Colloid-Saccharide).

Wie oben angegeben, lassen sich die Kohlenhydrate z. Th. in einander überführen; es lassen sich durch gewisse Agentien (Fermente, Säuren) diejenigen mit mehr Kohlenstoff zu solchen, welche weniger Kohlenstoff enthalten, spalten und schliesslich in einfache Glycosen mit C_6 überführen. Wenn man auch den umgekehrten Weg der Synthese kaum betreten hat (s. u.), so folgt doch aus dem Obigen, dass diese aus einander entstehenden und somit in genetischem Zusammenhange mit einander stehenden Kohlenhydrate zu besonderen Gruppen vereinigt werden können, welche sich von den Monosacchariden zu den Polysacchariden erstrecken.

Bei diesen Spaltungen der Poly- oder auch der Di-Saccharide wird entweder nur eine Gruppe oder werden zwei oder mehr einfache Monosaccharide erhalten, z. B. aus der Stärke nur die Dextrose, aus dem Rohrzucker Dextrose und Lävulose, aus Raffinose wahrscheinlich 3 verschiedene Glycosen.

Darstellung der Kohlenhydrate.

Die Rein-Darstellung der Kohlenhydrate ist zuweilen ziemlich einfach auszuführen, nämlich, wenn das Kohlenhydrat in Wasser unlöslich ist, und auch, wenn es leicht und gut krystallisirt, indem man im ersteren Falle (wie bei Cellulose und Stärke) die übrigen in Wasser oder anderen Agentien löslichen Stoffe durch Auswaschen u. s. w. der zerkleinerten Pflanzensubstanz entfernt, oder im zweiten Falle (wie bei verschiedenen Zuckerarten) die ausgepressten oder sonstwie mit Lösungsmitteln gewonnenen Pflanzenextracte nach möglichster Entfernung fremder Verunreinigungen krystallisiren lässt und hierbei die erforderliche Zeit und Geduld nicht fehlen lässt, indem das Krystallisiren häufig zuerst sehr langsam erfolgt.

Wenn Kohlenhydrate schwierig oder gar nicht krystallisiren, muss man sie durch Abdampfen des Lösungsmittels oder durch Entziehung des letzteren mittelst Beimengung einer anderen Flüssigkeit, welche sich desselben bemächtigt, ausfällen, so benutzt man vielfach Alkohol, in welchem z. B. die Dextrine schwer löslich sind, zum Ausfällen der letzteren aus wässeriger Lösung, oder Aether zum Ausfällen aus alkoholischen Lösungen.

Digitized by Google

Versuche der Synthese von Kohlenhydraten.

Mit völliger Sicherheit sind die Kohlenhydrate trotz vieler Bemühungen bis jetzt nicht durch Synthese aus Stoffen mit weniger als 6 Kohlenstoffatomen hervorgebracht worden.

Löwig (kurze Notiz) (33) glaubt durch Reduction von Oxalsäure-Ester mit Natrium-Amalgam neben Glycolsäure und anderen Produkten eine gährungsfähige Glycose erhalten zu haben, dies Produkt zu bekommen, ist Brunner (34) nicht gelungen.

Häufig ist gesucht worden, dies Ziel durch Oxydation des Glycerins zu erreichen, weil dieses durch Verdoppelung und Entziehung von Wasserstoff die Formel des Traubenznckers liefert ($2C_3H_8O_3 - 4H = C_6H_{12}O_6$), oder aber es ist die Condensation des Formaldehydes, CH_2O zu $6CH_2O$ oder $C_6H_{12}O_6$, zu Grunde gelegt.

Die Versuche mit Glycerin haben mehrfach Stoffe gegeben, welche eine der Haupteigenschaften der Glycosen, die Fähigkeit alkalische Kupferoxydlösungen zu reduciren, zeigten, aber mehrmals hat sich erwiesen (35), dass diese Eigenschaft wahrscheinlicher den gleichzeitig entstandenen anderen Stoffen, so Eisenoxydulverbindungen oder Aldehyden anderer Natur, z. B. Glycerinsäurealdehyd oder polymerisirtem Formaldehyd (36) (vielleicht Methylenitan, s. d.) zuzuschreiben sind, als synthetisch gebildetem Zucker.

Ganz neuerdings ist jedoch von E. Fischer (37) aus der beim Oxydiren des Glycerins erhaltenen reducirenden Flüssigkeit, welche vielleicht Glycerinaldehyd oder auch Glycerose [s. a. Grimaux (37a)], $C_3H_6O_3$, enthält, ein entsprechendes Phenylhydrazinderivat hergestellt (ebenso aus Erythrit und Dulcit), nnd aus Acroleïnbibromid ist es F. gelungen, mit Barytwasser eine Flüssigkeit zu erhalten, welche mit Phenylhydrazin ein Phenylazon (oder Phenylosazon) von 204° Schmp., also genau demselbem Schmelzpunkt, wie die entsprechenden Derivate der Dextrose und Lävulose ihn besitzen, liefert.

Mit Formaldehyd, CH_2O, ist von Butlerow (38), später von Tollens (39) und neuerdings von Löw (40) gearbeitet worden, man erhält durch Condensation desselben mit Kalk einen Syrup oder ein Gummi, welches nach Tollens und nach Löw die Zusammensetzung eines Kohlenhydrates hat, welches alkalische Kupferlösung reducirt und mit Phenylhydrazin sehr langsam reagirt, welches dagegen weder gährt noch das polarisirte Licht dreht, und aus welchem keine Lävulinsäure gewonnen werden konnte (41); wenn also wirklich ein wahres Kohlenhydrat in diesem Gummi enthalten ist, so macht es jedenfalls nur einen geringen Antheil derselben aus. Löw nennt diesen Syrup Formose, Tollens und Wehmer behalten den von Butlerow gewählten Namen Methylenitan bei (s. u. Formose und Pseudoformose).

Mit dem Methylenitan mögen auch Stoffe zusammenhängen, welche Maquenne (41a) durch Einwirkung von ozonisirtem Sauerstoff auf Leuchtgas und Leiten der erhaltenen Produkte durch Kalilauge erhalten hat, denn daneben entstehen Ameisensäure und Formaldehyd. Vielleicht gehören auch die von P. u. A. Thenard (42a) durch Einwirkung elektrischer Entladungen auf Gemenge von Kohlensäure und Methan, und die von Brodie und Berthelot (41a) bei gleicher Einwirkung auf Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff erhaltenen Substanzen hierher (an der von M. citirten Stelle (42a) habe ich nichts Hierhergehörendes gefunden).

Hier möge weiter angeführt werden, dass u. A. Glycolsäure-Aldehyd,

Digitized by Google

$CH_2OH-COH$, und Glycerinsäure-Aldehyd, $CH_2OH-CHOH-COH$, d. h. $C_2H_4O_2$ und $C_3H_6O_3$, die procentische Zusammensetzung der Glycosen haben, und dass bald von der einen bald von der anderen Substanz vermuthet wird, sie möge durch Condensation oder Polymerisation zu den Glycosen führen (s. o. Glycerose und Glycerin-Oxydation) (21a). Ferner möge darauf aufmerksam gemacht werden, dass aus Benzol durch Addition von 6 Mol. Hydroxyl ein Körper von der Zusammensetzung der Glycosen sich construiren lässt. Es ist von ROSENSTIEHL (44) versucht worden, aus Benzolhexachlorid mit essigsaurem Silber Glycose zu erhalten, wobei aus der gebildeten amorphen Masse mit Schwefelsäure kleine, bitterschmeckende Krystalle entstanden, für welche ROSENSTIEL die Formel $C_{18}H_{21}Cl_9O_6$ berechnet, welche aber auch $C_6H_7Cl_3O_2$ sein können. Vielleicht ist Inosit (s. d.) einmal auf diese Weise zu gewinnen.

CARIUS (42) beschreibt unter dem Namen Phenose (s. d.) einen aus Benzol erhaltenen, reducirenden, nicht gährenden Syrup, welcher beim Erhitzen Caramelgeruch und mit Säuren Huminabscheidung zeigt. Es wäre gut, die Untersuchung zu wiederholen.

Die Phenose glaubt RENARD (43) durch Electrolyse des Toluols erhalten zu haben.

Nicht ganz so schwierig wie die Synthese der Kohlenhydrate aus Substanzen mit weniger als 6 Atomen Kohlenstoff, scheint die Synthese von complicirteren Kohlenhydraten durch Zusammenlegung von einfachen Glycosen zu sein.

Bekanntlich entstehen durch Einwirkung von verdünnten Säuren auf Stärke, Dextrin, Rohrzucker, Milchzucker und andere Kohlenhydrate, einfache Glycosen, die umgekehrte Reaction hat man mehrfach versucht, indem man letztere mit schwachen Alkalien behandelt hat. In der That scheint Condensation dann statt zu finden, jedoch nicht in leicht zu entwirrender Hinsicht, indem braune, wenig gekannte Stoffe entstehen; so ist z. B. die Synthese des Rohrzuckers aus Dextrose und Lävulose [mit Hülfe von Acetochlorhydrose und Natrium-Lävulose u. s. w. (44a)], oder diejenige des Milchzuckers aus Dextrose und Galactose noch nicht (wenigstens nicht mit Sicherheit) gelungen, obgleich beide versucht sind (45), und von letzterer sogar das Gelingen behauptet worden ist (46).

Dagegen sind amorphe den Dextrinen verwandte Stoffe aus Glycosen durch Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid sowie von starken Mineralsäuren erhalten worden.

Dextrose liefert nach SCHÜTZENBERGER und NAUDIN sowie FRANCHIMONT mit Essigsäure-Anhydrid das Octo-Acetat einer Diglycose (s. Dextrose), und ferner liefert Dextrose, wenn man sie in concentrirter Schwefelsäure löst und darauf Alkohol zusetzt, flockige Körper, welche sich als Dextrinarten erwiesen haben (47). Ebenso wirkt Salzsäure (48, 48a). Das so gewonnene Dextrin lässt sich durch Erwärmen mit verdünnter Säure wieder in Dextrose zurückverwandeln.

Optisches Drehungsvermögen der Kohlenhydrate, s. bes. LANDOLT (4).

Die Wichtigkeit, welche das optische Drehungsvermögen der Kohlenhydratgruppe besitzt, rechtfertigt einen Blick auf das Nähere dieser charakteristischen Eigenschaft.

Bekanntlich reducirt man die in Beobachtungen der Drehung der Schwingungsebene des polarisirten Lichtes an Lösungen bekannten Gehaltes gefundenen Zahlen (oder α) auf eine gemeinsame Einheit und bezeichnet die so erhaltene Zahl als specifisches Drehungsvermögen (oder $[\alpha]$). Das specifische Drehungsvermögen oder die specifische Drehung ist die Ablenkung in Kreisgraden,

welche durch eine trocken gedachte (also 100proc.) Säule der betreffenden Substanz von 1 Decim. Länge und dem spec. Gewicht = 1 bewirkt wird, und man erhält sie aus der beobachteten Drehung (α) durch Einführung des Gehaltes an drehender Substanz in 100 Grm. (p) oder in 100 Cbcm. (c) der Lösung sowie der Länge des Beobachtungsrohres des Polarisations-Apparates in Decimetern (l), ferner des specifischen Gewichtes (d) der Lösung; so erhält man die Formeln

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{p \cdot d \cdot l}$$

und

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{c \cdot l}.$$

In früherer Zeit wurde Sonnen-, Tages- oder Lampenlicht, höchstens durch rothes Glas hervorgebrachtes, ziemlich homogenes rothes Licht benutzt, jetzt wird dagegen ausschliesslich homogenes gelbes Natriumlicht zu diesen Beobachtungen angewandt, oder aber es werden Apparate benutzt, welche von den Farben des Lichts unabhängig sind, weil sie die drehende Kraft der betreffenden Substanz im gewöhnlichen weissen Lichte mit der bekannten Drehung des Quarzes vergleichen, indem man so viel Quarz einschiebt, wie gerade hinreicht, um die durch die betreffende Substanz ausgeübte Drehung zu tilgen oder zu compensiren, und dann die Quarzdicke mittelst einer willkürlichen Skala misst, s. Rohrzucker-Bestimmung. Diese letzteren Apparate gestatten leicht die Reducirung der mit ihnen erhaltenen Drehungen auf diejenigen der mit den mit Na-Licht arbeitenden Apparaten. Die Zahlen, welche mit den in Deutschland gebräuchlichen, nach Ventzke-Scheibler's Anordnung gebauten Apparaten erhalten werden, müssen mit 0·346, die Beobachtungen mit den in Frankreich benutzten, ursprünglichen Soleil-Dubosq'schen Apparaten müssen mit 0·2167 multiplicirt werden, um Grade des Kreises zu geben (49, 49a).

Den Beobachtungen im Natriumlicht und den hieraus berechneten specifischen Drehungen fügt man als nähere Bezeichnung D hinzu, so dass die Symbole αD und $[\alpha]D$ entstehen.

Die Beobachtungen aus älterer Zeit, welche mit gemischtem Licht, d. h. Sonnen-, Tages- und Lampenlicht ausgeführt sind, beziehen sich auf das Minimum der Helligkeit, bei welchem das Gelb verschwunden und die Complementärfarbe Roth-Violett oder sogen. Uebergangsfarbe (teinte sensible) auftritt, sie sind mit der Bezeichnung j (von Gelb, jaune) versehen, haben also die Symbole αj und $[\alpha]j$; meist ist αj grösser als αD.

Solche Beobachtungen mit dem Mitscherlich'schen oder einem ähnlichen Apparate im gemischten Lichte haben wenig Werth, denn, weil das gemischte Licht, je nachdem es Sonnenlicht, Licht des blauen Himmels, der Wolken, der Oel-, der Gas-, der Petroleumlampe ist, und folglich mehr oder weniger Gelb, Roth, Violett u. s. w. enthält, tritt auch die Erscheinung, auf welche man einstellt, stets bei verschiedener Winkeldrehung auf, je nachdem man diese verschiedenen Lichtquellen anwendet.

Annähernd kann man indessen, falls die Natur der Lichtquelle bekannt ist, $[\alpha]j$ auf $[\alpha]D$ reduciren, indem man bei Anwendung von Sonnenlicht $[\alpha]j$ durch 1·1286—1·16, bei Anwendung von Gaslicht durch 1·033 dividirt (50).

Wenn die Beobachtungen zwar mit einem Ventzke-Scheibler'schen Apparate (oder gleichwerthigen Schmidt und Häntsch'schen Halbschattenapparat) ausgeführt sind, aber, wie es vielfach früher geschah, nicht durch Multiplication mit resp. 0·346 oder 0·2167 auf Grade des Kreises und Natriumlicht reducirt wurden, sondern auf die Sonnenlichtszahlen des Biot'schen oder Mitscherlich'schen

Apparates bezogen worden sind, so sind sie als $(\alpha)j$ anzusehen und mittelst der Reductionszahlen 24:21·65 oder 1·108:1 in $(\alpha)D$ umzuwandeln (s. z. B. Stärkederivate).

Alle diese Umwandlungen sind aber, falls nicht alle Einzelheiten der Beobachtungen bekannt sind, misslich, und ganz illusorisch wird eine solche Reduction (wenigstens bei Anwendung von MITSCHERLICH's und WILD's Apparat), wenn die Lösungen, wie es nicht selten der Fall ist, gefärbt sind; dann nähert sich die Ablenkung des gewöhnlichen Lichts (des gemischten Gelb) mehr oder weniger derjenigen des Natriumgelbes, fällt jedoch wohl selten mit letzterer ganz zusammen (50).

Es folgt aus dem Gesagten, dass Zahlen, welche sich nicht auf das homogene Natriumlicht oder D beziehen, oder nicht mit Bestimmtheit reducirt werden können, wenig Werth besitzen.

Bei Bestimmung der Polarisation von Kohlenhydraten muss auf die Concentration der Lösungen geachtet werden, weil die Drehung des Lichtes nicht immer genau proportional der Concentration ist, indem sie in vielen Fällen nicht unbedeutend stärker oder schwächer wächst als die Concentration. So drehen concentrirte Lösungen von Dextrose im Verhältniss stärker, und concentrirte Lösungen von Rohrzucker im Verhältnisse schwächer als verdünnte Lösungen dieser Substanzen, und zwar findet diese Aenderung in regelmässiger, durch Formeln oder Curven ausdrückbarer Weise statt, so dass man aus Beobachtungen an Lösungen verschiedener Concentration auf die specifische Drehung der betreffenden Substanz in der höchst denkbaren Concentration, d. h. die Drehung der trockenen Substanz oder die Drehung in (hypothetischer) 100 proc. Lösung, schliessen kann.

Diese specifische Drehung in 100proc. Lösung ist wahrscheinlich die ursprünglich der betreffenden Substanz eigenthümliche, und die Veränderungen (die geringeren oder grösseren Zahlen), welche die nach den oben gegebenen Formeln aus Beobachtnngen an beliebigen Lösungen abgeleiteten specifischen Drehungen zeigen, sind dem Einflusse des Lösungsmittels (Wasser, Alkohol etc.) zuzuschreiben.

Da man nun nur durch eine längere Reihe von Beobachtungen an Lösungen verschiedener, und zwar möglichst hoher Concentration zu diesen Zahlen für die specifische Drehung in 100proc. Lösung gelangt, muss man in vielen Fällen einstweilen davon absehen, diese zu ermitteln, muss aber, um die Resultate vergleichbar zu machen, stets mit Lösungen gleicher Concentration arbeiten und hat sich in neuerer Zeit dahin geeinigt, womöglich die specifische Drehung in 10proc. wässriger Lösung zu bestimmen und als $(\alpha)D$ anzugeben.

Ist nun $(\alpha)D$ eines Kohlenhydrates bekannt, so kann man mit Hilfe der betreffenden Formeln aus der beobachteten Drehung der Lösungen den Procentgehalt an drehender Substanz bestimmen, was bei Arbeiten mit Zuckerarten vielfach angewandt wird (s. Dextrose und Rohrzucker).

Bei genauen Beobachtungen muss man hierbei den Wechsel der specifischen Drehung je nach der Concentration ebenfalls in Rechnung ziehen.

Eine andere Complication der Drehungserscheinungen der Kohlenhydrate beruht darauf, dass zuweilen die Drehung sehr erheblich durch die Temperatur beeinflusst wird, so sinkt z. B. die Drehung der Lävulose beim Erwärmen der Lösung von 20—90° im Verhältniss ca. von 3:2. Man muss also stets bei derselben Temperatur operiren und wendet am besten die Normaltemperatur von 20° C. an, oder man reducirt, wenn möglich, die Beobachtungszahlen auf diesen Grad.

Digitized by Google

Während beim Rohrzucker die unmittelbar nach dem Auflösen beobachtete Drehung auch nach 24 Stunden dieselbe ist, findet man zuweilen beim Prüfen anderer vor der Untersuchung aufzulösender Substanzen oder auch beim Prüfen von vorher zu verdünnenden Syrupen Zahlen, welche nicht constant sind, d. h. welche, wenn man die Lösung 24 Stunden stehen lässt oder kurze Zeit aufkocht, sich bedeutend modificiren, d. h. meistens kleiner werden, wie bei der Dextrose und dem Milchzucker, einzeln aber auch grösser werden, wie bei einer Modifikation des Milchzuckers (s. d.). In diesen Fällen nimmt man die nach 24stündigem Stehen oder nach dem Aufkochen constant bleibenden Zahlen als die richtigen und bezeichnet die anfänglich stärkere Drehung der Dextrose u. s. w. als Birotation, die entgegengesetzte, seltenere Erscheinung als Halbrotation.

Die Zahlen der specifischen Drehungen, $(\alpha)D$, der verschiedenen Kohlenhydrate zeigen gewisse Beziehungen zu einander, auf welche schon vor längerer Zeit hingewiesen worden ist, so wurde beständig hervorgehoben, dass die früher allgemein als ca. 100° (100—106°) angenommene Drehung der Lävulose ca. das Doppelte derjenigen der Dextrose (47·9° für $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, 52·7° für $C_6H_{12}O_6$) beträgt, und dass die Zahlen für Stärke, sowie die verschiedenen Dextrine annähernde Multiple der Drehung der Dextrose sind.

Krecke (51) hat gesucht nachzuweisen, dass die molekularen Drehungsvermögen, d. h. die Produkte aus den spec. Drehungen mit dem Molekulargewicht, welche der Bequemlichkeit halber durch 100 dividirt werden, oder $\frac{(\alpha)D \times M}{100}$, Multipla gewisser Constanten seien.

Th. Thomsen (52) hat gesucht, durch specielle Rechnungen, in welchen verschiedene Faktoren nebst wiederkehrenden Constanten angewandt werden, diese Beziehungen genauer zu definiren, doch ist, wie Landolt (53) hervorgehoben hat, so viel Hypothetisches hierbei angewandt, dass es besser ist, solche Betrachtungen als verfrüht, einstweilen nicht anzuwenden, umsomehr, als wahrscheinlich den Rechnungen nicht die wie gewöhnlich in Lösungen ermittelten Zahlen direkt zu Grunde zu legen sind, sondern die aus diesen direkt erhaltenen Zahlen auf obige Weise für 100proc. Lösung ermittelten.

Es möge jedoch auf einige ziemlich ungefähre Beziehungen hingewiesen werden, welche mir aufgefallen sind, und welche eventuell später auf eine gemeinsame Ursache zurückgeführt werden können.

Dextrose-Anhydrid, $C_6H_{12}O_6$, und Milchzucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, haben dieselbe Zahl 52·7° für $(\alpha)D$.

Arabinose (s. Anhang) und Raffinose, $C_{36}H_{64}O_{32} + 10H_2O$, haben beide $(\alpha)D = 104—105°$; folglich annähernd das Doppelte der Drehungen von Dextrose und Milchzucker.

Galactose, $C_6H_{12}O_6$, zeigt annähernd dieselbe Drehung nach rechts $(\alpha)D = 80—82°$, wie Lävulose, $C_6H_{12}O_6$ (nach Herzfeld's Beobachtungen), nach links $(\alpha)D = -80—85°$.

Die Drehung der Galactose liegt annähernd in der Mitte zwischen denjenigen von Dextrose und Arabinose, denn $\frac{52·7 + 104·5}{2} = 78·6°$.

Die Drehung des Rohrzuckers liegt annähernd in der Mitte zwischen denen der Dextrose und der Galactose oder der Lävulose mit umgekehrter Richtung, denn $\frac{52·7 + 81}{2} = 66·8°$ u. s. w.

Viel mehr als mnemotechnischen Werth haben diese Beziehungen einstweilen nicht.

Andere physikalische Eigenschaften der Kohlenhydrate von grosser theoretischen wie praktischen Wichtigkeit sind zuerst genauer von FRANKLAND (54) und in neuerer und neuester Zeit von v. RECHENBERG (55) und STOHMANN (56), sowie von BERTHELOT und VIEILLE (57) studirt worden. Es sind die beim Verbrennen von Kohlenhydraten sich ergebenden Wärmebeziehungen oder die Verbrennungswärmen.

STOHMANN, v. RECHENBERG und andere Mitarbeiter haben die Kohlenhydrate in dem von STOHMANN verbesserten Calorimeter von THOMSEN mit chlorsaurem Kalium und Braunstein verbrannt, BERTHELOT und VIEILLE in einem starken Metallgefässe der »calorimetrischen Bombe« (57a) mit auf 7 Atmosphären comprimirtem Sauerstoff [s. a. DANILEWSKI (58a)].

Die Zahlen, welche die Genannten erhalten haben, beziehen sich anf 1 Grm. der betreffenden Substanzen in »kleinen« Calorien, »cal«, oder auf das Molekül der betreffenden Substanzen (in Gramm) ausgedrückt in »grossen« Kilogramm-Calorien, »Cal«.

Die hauptsächlichen Zahlen sind folgende:

	Durch 1 Grm. Subst. erhalten STOHMANN (57)	BERTHELOT u. VIEILLE (58)
Dextroseanhydrid	3692 Cal.	3762 Cal. (1100)
Galactose	3659 „	—
Arabinose	3695 „	—
Melitose, wasserfrei	3880 „	—
Arabinsäure	4004 „	—
Inulin	4070 „	4187 „
Rohrzucker	3908 „	3962 „
Milchzucker, krystallisirt	3663 „	3772·2 „
Milchzucker, wasserfrei	3877 „	—
Stärke	4123 „	4227·8 „
Cellulose	4146 „	4200 „
(Mannit		4001 „)
(Dulcit		4006 „)

Wenn man die obigen Zahlen mit den Moleculargewichten multiplicirt und durch 1000 dividirt, erhält man die Verbrennungswärme des Moleclüs in Kilogramm-Calorien:

	Mol.-Cal. (STOHMANN)	Auf eine Formel mit C_6 reducirt.
Dextroseanhydrid, $C_6H_{12}O_6$	664·56	664·56
Galactose, $C_6H_{12}O_6$	658·62	658·62
Arabinose, $C_6H_{12}O_6$ (STOHMANN)	665·10	665·10
„ $C_5H_{10}O_5$ (von mir umgerechnet)	554·25	665·10
Melitose, wasserfrei, $C_{12}H_{22}O_{11}$ (STOHMANN)	1326·96	663·48
Raffinose, wasserfrei, $C_{36}H_{64}O_{32}$ (von mir umger.)	3833·44	638·91
Arabinsäure, $C_{12}H_{22}O_{11}$	1369·37	684·68
Inulin, $C_6H_{10}O_5$	659·34	659·34
Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$	1322·17	661·08
Milchzucker, wasserfrei, $C_{12}H_{22}O_{11}$	1325·93	662·96
„ Hydrat, $C_{12}H_{24}O_{12}$	1318·68	659·34
Stärke, $C_6H_{10}O_5$	667·93	667·93
Cellulose, $C_6H_{10}O_5$	671·65	671·65

Digitized by Google

Die Zahlen von Berthelot und Vieille sind folgende:

	Mol.-Cal.	Auf C_6 reducirt.
Milchzuckerhydrat, $C_{12}H_{24}O_{12}$	1359·8	679·9
Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$	1355·04	677·5
Dextroseanhydrid . . . . nahe	677·2	677·2 (1100)
Inulin, $C_6H_{10}O_5$	678·3	678·3
Stärke, $C_6H_{10}O_5$	684·9	684·9
Cellulose, $C_6H_{10}O_5$	681·8	681·8
Dextrin, $C_6H_{10}O_5$	667·2	667·2
(Mannit, $C_6H_{14}O_6$	728·2)	
(Dulcit, $C_6H_{14}C_6$	729·1)	

Die von 1 Grm. der betreffenden Substanzen beim Verbrennen entwickelten Wärmemengen spielen eine grosse Rolle bei Berechnung der im Körper der Menschen und Thiere durch die genossenen Nahrungsmittel entwickelten Wärmemengen etc. s. u. a. (59).

Aus den von dem Moleküle gegebenen Verbrennungswärmen und noch besser aus den für Formeln mit C_6 berechneten Verbrennungswärmen folgt, dass die verschiedenen Kohlenhydrate beim Verbrennen äquivalenter Mengen fast die gleiche Wärme geben. Zwar sind Unterschiede vorhanden, doch sind diese gering und z. B. bei Stärke und Cellulose in den Untersuchungen von Stohmann einerseits und Berthelot uud Vieille andererseits entgegengesetzter Richtung, so dass wenig daraus zu schliessen ist. Berthelot glaubt übrigens (57a), dass bei der Hydrolyse der Cellulose und des Rohrzuckers eine geringe Wärmemenge frei werde.

Ueber die aus den Verbrennungswärmen abgeleiteten Bildungswärmen der Kohlenhydrate lese man a. d. a. O. nach. Die Kohlenhydrate geben eine grössere Verbrennungswärme als der darin enthaltene Kohlenstoff.

Ueber Lösungswärmen etc. s. u. a. (59).

Uebersicht der einzelnen Kohlenhydrate.

I. Monosaccharide oder Glycosen, $C_6H_{10}O_5$.

1. Dextrose.
2. Lävulose. Jnvertzucker. Mannitose.
3. Galactose.
4. Sorbin oder Sorbose.
5. Verschiedene weniger gut gekannte z. Thl. wohl mit obigen zusammenfallende Glycosen.

II. Disaccharide oder Saccharosen, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

1. Rohrzucker.
2. Milchzucker.
3. Maltose.
4. Trehalose.
5. Melezitose.

III. Polysaccharide.

a) Krystallisirende Polysaccharide.

1. Raffinose, $C_{36}H_{64}O_{32} + 10H_2O$.
2. Lactosin, $C_{36}H_{62}O_{31}$.

(Vielleicht noch einige aus den Gruppen II und IIIb.)

Digitized by Google

b) Schwerer oder nicht krystallisirende Polysaccharide, $nC_6H_{10}O_5 \pm mH_2O$, Saccharo-Colloïde.

1. Stärke, Derivate und Nahestehendes, welches soweit jetzt bekannt, zur Dextrose-Gruppe gehört.
2. Inulin und Nahestehendes, welches, so weit jetzt bekannt, zur Lävulose-Gruppe gehört.
3. Saccharo-Colloïde, aus welchen Galactose, Arabinose oder unbestimmte Glycosen erhalten sind. Gummi- und Schleimarten.
4. Cellulose.
5. Anhang. Pectinsubstanzen.

IV. Substanzen, welche den Glycosen nahe stehen, früher dazu gerechnet wurden, aber entweder nicht genau die Zusammensetzung derselben besitzen oder aus anderen Gründen nicht zu den Kohlenhydraten gerechnet werden können.

a) Substanzen, welche Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss des Wassers besitzen.

1. Arabinose, $C_5H_{10}O_5$ } stehen den Kohlenhydraten sehr nahe.
2. Cerasinose }
3. Methylenitan, Formose, $C_6H_{10}O_5$.
4. Phenose, $C_6H_{12}O_6$ }
5. Inosit, $C_6H_{12}O_6$ }
6. Dambose, $C_6H_{12}O_6$ (Inosit?) } stehen den Kohlenhydraten ferner.
7. Scyllit, $C_6H_{12}O_6$ }
8. Quercin, $C_6H_{12}O_6$.
9. Bergenin, $C_6H_8O_4$.

b) Substanzen, welche mehr Wasserstoff besitzen, als dem Verhältniss der Kohlenhydrate entspricht.

1. Isodulcit, $C_6H_{12}O_5$, steht den Kohlenhydraten nahe.
2. Quercit, $C_6H_{12}O_5$ }
3. Pinit, $C_6H_{12}O_5$ } stehen dem Inosit nahe.
4. Sennit, $C_6H_{12}O_5$ }

(Chinovit, $C_6H_{12}O_4$).

c) Mannit und Isomere

1. Mannit, $C_6H_{14}O_6$.
2. Dulcit, $C_6H_{14}O_6$.
3. Perseït, $C_6H_{14}O_6$.
4. Sorbit, $C_6H_{14}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$.

Anhang. 5. Arabit, $C_5H_{12}O_5$.

I. Mono-Saccharide oder Glycosen, $C_6H_{12}O_6$.

Die Glycosen besitzen alle oben aufgeführten Eigenschaften der Kohlenhydrate, höchstens ist bei einigen die Gährungsfähigkeit mit Hefe unsicher. Als allgemeiner Unterschied von mehreren Gliedern der Gruppe II ist besonders die Eigenschaft, alkalische Metalllösungen zu reduciren, hervorzuheben, welche Eigenschaft bei einigen Disacchariden, z. B. beim Rohrzucker, erst nach dem Erwärmen mit Säure hervortritt (beim Milchzucker z. B. aber ohne weiteres vorhanden ist).

1. Dextrose.

Traubenzucker, Glycose oder Glucose par excellence, Stärkezucker, Krümelzucker, Honigzucker.

a) Vorkommen und Darstellung.

Wie oben angegeben ist reducirender Zucker oder Glycose, d. h. aus FEHLING'scher Lösung Kupferoxydul abscheidender Zucker im Pflanzenreiche ausserordentlich verbreitet, und in vielen Fällen ist Dextrose vorhanden.

Diese wichtigste aller Glycosen kommt jedoch selten oder nie allein vor, sondern sie ist stets von anderen Kohlenhydraten und speciell anderen Glycosen begleitet, von denen es zuweilen nicht ganz leicht ist, sie zu trennen (s. unten).

So findet sich meistens Lävulose neben Dextrose, und zwar häufig annähernd in dem Verhältnisse, welches sich zwischen diesen beiden Glycosen in dem sogen. Invertzucker, dem aus Rohrzucker durch Erhitzen mit verdünnter Säure entstehenden Glycosegemenge (s. u.), findet.

Solche Glycosegemenge, d. h. reducirende Zucker oder Glycosen, sind nachgewiesen in süssen Früchten (Aepfeln, Beerenfrüchten etc.) (1) (s. u.), in geringer Menge in anderen Früchten und Samen, in Wurzeln und Knollen neben Stärke oder Rohrzucker, z. B. in Kartoffeln, in Blättern der mannigfachsten Art (61), z. B. Kartoffel-, Wein- (63), Rüben- (62), Pfirsich-, wilden Weinblättern (64) *(Ampelopsis hederacea)*. In 500 Grm. frischen Weinblättern fand NEUBAUER 8·5—6 Grm. Glycose, s. a. PETIT (405). In Blüthen der mannigfachsten Art, wo der Zucker sich in den Nectarien in grösserer Menge ansammelt und durch den süssen Geschmack sich kund giebt. Aus den Blüthen gelangt der Zucker in den Honig (zu 1 Kilo Honig sollen 5—6 Millionen Kleeblüthen erforderlich sein). Ferner in den Stengeln und den Stammorganen verschiedener Pflanzen, neben Stärke oder Rohrzucker, so in Mais- und Getreidestengeln (108), im Frühjahre im Birkensaft u. s. w., zuweilen in den als Mehlthau u. s. w. bekannten Ablagerungen auf Blättern, welche, wohl durch Insekten veranlasst, aus den Blättern ausgeschwitzt, oder die von Insekten abgesondert werden.

Mit Sicherheit wird in diesen Glycosengemengen Dextrose nur dann nachgewiesen, wenn letztere in Substanz abgeschieden und an ihren Eigenschaften, speciell dem specifischen Drehungsvermögen, der Reductionsfähigkeit, Gährfähigkeit, der Phenylhydrazinverbindung, der Fähigkeit, mit Salpetersäure Zuckersäure zu liefern etc. als Dextrose erkannt ist.

Aus den eingetrockneten Säften süsser Früchte krystallisirt langsam Dextrose, und auf der Aussenseite solcher Früchte scheidet sich beim Eintrocknen und Lagern ein weissgelbliches Pulver ab, welches entweder hauptsächlich Dextrose oder wahrscheinlicher eine lose Doppelverbindung von Dextrose und Lävulose ist. (Auszuckern der Weintrauben oder Rosinen, Feigen, Datteln, Pflaumen etc.)

Mit Sicherheit ist Dextrose in den letztgenannten Früchten, in den Beeren von *Symphoricarpus racem.* (66) u. a. nachgewiesen. Aus dem Honig (s. z. B. (67)], d. h. den durch die Bienen gesammelten Honigsäften der Blüthen, scheidet sie sich bei dem Erstarren des letzteren ab, während Lävulose in Lösung bleibt. Ob Dextrose und Lävulose als solche in den Nectarien der Blüthen vorhanden gewesen sind, oder ob durch ein in den Bienen enthaltenes Ferment oder secernirte Ameisensäure ursprünglich vorhanden gewesener Rohrzucker diese Glycosen geliefert hat, ist im einzelnen Falle ungewiss.

Vielfach ist der Zucker der Vegetabilien quantitativ bestimmt, doch fast stets nur das Glycosen-Gemenge collectiv mittelst FEHLING'scher Lösung.

Einige Zahlen sind z. B.

Pfirsiche	1—2 %
Aprikosen	2—3 %
Pflaumen	2—4 %
Himbeeren, Erdbeeren, Stachelbeeren	4—7 %
Aepfel, Birnen	7—8 %
Heidelbeeren	8 %
Süsse Kirschen	10—11 %
Traubenbeeren, je nach Sorte, Lage, Jahrgang	10—30 %
Reife Bananen	10 %

Ausser diesem Gehalt an reducirendem Zucker ist noch zuweilen eine nicht unbedeutende Menge an Rohrzucker vorhanden, dies ist jedoch bei einigen Früchten, z. B. bei den Weinbeeren, nicht der Fall.

Ueber das Reifen der Früchte und die Wanderung und Veränderung der Kohlehydrate derselben u. a. beim Nachreifen abgeschnittener Früchte s. ferner F. Mach (61); s. auch Beyer (1106).

Auf eine durch Jod fällbare Substanz der süssen Früchte (Stachelbeeren), welche Buignet (106) der Gerbsäure an die Seite stellt, und deren Jodverbindung 16 % Jod enthält (s. Jodstärke, welche nach Mylius gegen 19 % Jod enthält), und auf in denselben Früchten befindliche jodbindende Substanzen, welche von Brunner und Chuard (107) Glycobernsteinsäure genannt und zu verschiedenen Hypothesen benutzt werden, kann hier nur aufmerksam gemacht werden.

In dem Safte von Sorghumstengeln (108) ist neben 10—13 % Rohrzucker 1—2 % oder mehr Glycose, in demjenigen von Zuckerrohr ca. 1 % Glycose gefunden, in dem Rübensafte sind zuweilen geringe Mengen Glycose vorhanden.

Reducirender, z. Th. rechtsdrehender Zucker ist im Blute vorhanden, und zwar normal recht wenig, zuweilen mehr, sodass der Gehalt, wenn man die Polarisations- oder Reductionsdaten auf Dextrose bezieht, auf 0·8—0·9 % Glycose steigt, doch ist nicht erwiesen, dass dies Dextrose ist, es kann zuweilen ganz oder partiell statt derselben auch Maltose oder Milchzucker oder wohl auch Glycuronsäure vorhanden sein (68). An Zuckerharnruhr (Diabetes) leidende Kranke scheiden zuweilen 10 % oder mehr Dextrose im Harn aus.

Beim Kochen von Knorpel (Chondrin) mit verdünnten Säuren erhält man eine reducirende Substanz, welche nach Fischer und Bödecker (69) gährungsfähig ist, welche aber nach de Bary (70) linksdrehend und nach v. Mering (71) noch stickstoffhaltig ist. S. a. Krukenberg und andere Angaben (72). Dass eine Glycose aus Knorpel mit Säure entsteht, wird durch die hierbei stattfindende Bildung von Lävulinsäure bewiesen (73).

Nach Fischer und Bödecker lässt Knorpelgallerte, wenn sie vom Menschen genossen wird, den Glycosegehalt des Harns zunehmen.

Aus frischer Kalbsleber oder aus solcher, welche einige Tage auf Eis gelegen hatte, glauben Seegen und Kratzschmer (74) beim Digeriren mit Wasser Dextrose erhalten zu haben.

In z. Th. wohl esterartiger Verbindung mit sehr verschiedenen anderen, nicht zu den Kohlenhydraten gehörenden Stoffen, und aus diesen durch Erwärmen mit Säuren oder durch Fermente isolirbar finden sich die Glycosen, und so auch die Dextrose, in den Glycosiden (s. Glycoside, Handwörterb. IV, pag. 425),

denn durch Behandeln der Glycoside mit Säuren oder Fermenten werden neben sonstigen Stoffen Flüssigkeiten erhalten, welche FEHLING'sche Lösung reduciren. In früheren Zeiten wurde in solchen reducirenden Flüssigkeiten stets die Gegenwart von Dextrose angenommen; dies ist natürlich ungenau, und es ist nicht eher ein Urtheil über die Art der entstehenden Glycose zu fassen, als bis es gelungen ist, dieselbe durch passende Reinigung (s. z. B. 75) zu isoliren und durch Krystallisation, Schmelzpunkt, Gährfähigkeit und besonders die Bestimmung der specifischen Drehung zu charakterisiren.

In einigen Fällen ist dies gelungen, so liefern z. B.:

Amygdalin (76).

Salicin (77).

Populin (78).

Ruberythrinsäure (1095).

Mit Sicherheit Dextrose.

In vielen anderen Fällen ist eine krystallisirende, rechtsdrehende Glycose erhalten, deren Drehung oder andere charakteristische Eigenschaften jedoch nicht der Grösse nach bestimmt wurde, oder aber nicht diejenige der Dextrose gewesen ist. In diesen Fällen kann Dextrose, aber auch Galactose oder etwas anderes vorhanden gewesen sein.

Solcher krystallisirter, gährungs- und reductionsfähiger Zucker ist aus folgenden Glycosiden erhalten:

Aesculin (79).

Arbutin (80) und Methylarbutin.

Coniferin (81).

Crocin aus Safran (84) und aus *Gardenia*-Schoten (85), die Glycose ist reducirend, schwächer als Dextrose (s. Crocose).

Datiscin (86).

Fraxin (87).

Lokao (88), die Glycose ist optisch inactiv und reducirt schwächer als Dextrose (s. Lokaose).

Ononin und Onospin (89).

Glycose süss, krystallisirend, gährungsfähig.

Phloridzin (90).

$(\alpha)D = 40°$. HESSE nennt diese Glycose Phlorose (s. d.).

Philyrin (91).

Glycose z. Th. krystallisirt.

Quercitrin liefert Isodulcit (s. d.).

Santonin (92).

Nach Untersuchungen von CANIZZARO, sowie von WEHMER und TOLLENS (83) nicht begründet.

Saponin (93), s. dagegen (94).

Scammonium und Scammonsäure (95).

Solanin (96) liefert wahrscheinlich Dextrose.

Thujin (97).

Aus Galläpfel-Gerbsäure ist zuweilen Glycose erhalten, so erhielt STRECKER (98) bis 22$\frac{0}{0}$, ROCHLEDER und KAWALIER (99) erhielten verschiedene Mengen, zuweilen ca. 9$\frac{0}{0}$, krystallisirten Zucker, und BUIGNET (100) erklärt die Glycose nach ihrem Drehungsvermögen für Dextrose. Nach anderen, besonders

nach SCHIFF (101), aber liefert das jetzt hergestellte Tannin (Gerbsäure) keine Glycose, und WEHMER und TOLLENS (102) erhielten aus Tannin mit Salzsäure keine Lävulinsäure.

Aus Eichenrindengerbsäure ist von BÖTTINGER (103) krystallisirte, rechtsdrehende Glycose (α)D nicht bestimmt (104) erhalten, nach einer neueren Bestimmung BÖTTINGER's (104) jedoch Quercit. Nach ETTI (105) geht häufig in die Eichenrindengerbsäure Lävulin ein, welches beim Erwärmen mit Säure Lävulose liefert.

Ueber die zahlreichen anderen Glycoside und die daraus entstehenden syrupförmigen Zucker s. Handwörterbuch IV, pag. 425.

Aus anderen complicirteren Kohlenhydraten (s. die betr. Körper) ist Dextrose krystallisirt hergestellt und mit Bestimmtheit als solche charakterisirt worden; so aus:

Rohrzucker (neben Lävulose).
Milchzucker (neben Galactose).
Maltose.
Trehalose.
Melezitose.

Die Glycose aus Trehalose und Melezitose ist nicht krystallisirt erhalten worden, doch stimmt die specifische Drehung; nähere Untersuchung ist wünschenswerth.

Stärke, Dextrin etc.
Glycogen.
Lichenin.
(α)-Amylan.
Cellulose und Holz.

Reducirende, gährungsfähige, rechtsdrehende Glycosen sind ferner aus vielen anderen Kohlenhydraten dargestellt, ohne dass mit der jetzt zu fordernden Strenge nachgewiesen ist, dass Dextrose bei dieser Reaction entsteht, es ist jedoch sehr möglich, dass Dextrose, eventuell neben anderen Glycosen, vorhanden ist.

Hier sind zu nennen:

Raffinose, Melitose (liefert Galactose, Lävulose und wahrscheinlich Dextrose).

Pflanzenschleim und Pectinkörper.

Agar-Agar, Carragheen-Moos geben Galactose, Metapectinsäure giebt Arabinose, Gummiarabicum, Kirschgummi, Traganth geben Arabinose resp. Galactose, s. f. thierisches Gummi, Knorpelsubstanz u. s. w. (69—72).

Zur Darstellung der Dextrose sind besonders Rohrzucker und Stärke geeignet.

A) Aus Rohrzucker stellt man leicht geringere Mengen reiner Dextrose dar, indem man ihn mit verdünnter Säure in Invertzucker, d. h. ein Gemenge von Dextrose und Lävulose, verwandelt und aus diesem von Säure befreiten und eingedampften Invertzuckersyrup Dextrose krystallisiren lässt, worauf man die letztere durch mehrfaches Umkrystallisiren reinigt. Das Krystallisiren von Dextrose aus dem Invertzuckersyrup findet nach SCHEIBLER sehr langsam im Dunkeln, schneller im Licht statt (124). Oder aber man befolgt die Vorschriften von SCHWARZ (109) und NEUBAUER (110) oder am besten SOXHLET (111). S. a. WORM-MÜLLER (112).

Man erwärmt im Wasserbade in einem grossen Glasgefässe 12 Liter Alkohol von 90° Tr. mit 480 Cbcm. rauchender Salzsäure auf 45—50°, während man 4 Kilo Rohrzuckerpulver unter Umrühren einträgt. Nach 2 Stunden ist der Zucker gelöst und invertirt; man lässt erkalten und

rührt dann etwas Dextrose-Anhydrid ein, welches die Krystallisation anregt. Nach einigen Tagen giesst man die mehr oder weniger gefärbte Lösung ab, saugt das Dextrosepulver mit der Luftpumpe unter Nachguss von verdünntem Alkohol so lange ab, bis die Salzsäure entfernt ist, und krystallisirt die Dextrose aus Methylalkohol (SOXHLET) oder aus Aethylalkohol um. Hierbei ist es nach meinen Erfahrungen am besten, die Dextrose in ca. der Hälfte ihres Gewichtes an Wasser im Wasserbade zu lösen, das doppelte Volum dieser Lösung an 90—95 proc. Alkohol hinzuzubringen, eventuell diese Mischung noch einige Zeit mit reiner Thierkohle zu digeriren und warm zu filtriren, wobei man sich, falls es erforderlich ist, eines Warmwassertrichters bedient. Bald, besonders anf Anregung durch eine Spur eingerührter Dextrose, fällt Dextroseanhydrid als feines Krystallpulver ans, welches man durch Absaugen nnd Nachwaschen mit Alkohol, und zuletzt etwas Aether, reinigt und anf Tellern an der Luft trocknet. 2 Kilo Rohrzucker haben mir auf diese Weise meist gegen 400 Grm. reines Dextroseanhydrid gegeben.

B) Die Darstellnng aus Stärke eignet sich zur Gewinnung grösserer Menge und ist die industriell einzig angewandte.

Nachdem KIRCHHOFF (114) und PAYEN gezeigt haben, dass aus Stärke mit Säuren Dextrose entsteht, wird dies seit 60 Jahren in stets steigendem Maasse zur Herstellung des sogen. Trauben-, Stärke-, Krümel-, Brauznckers benntzt, d. h. einer nnreinen, stets noch Produkte, welche zwischen Stärke und Dextrose liegen, enthaltenden Snbstanz; erst in neuerer Zeit kommt, besonders auf Anregung von SOXLHET, von einer Fabrik in Chicago (Chemiker A. BEHR) wirklich reines krystallisirtes Dextroseanhydrid in den Handel.

Zu diesen Darstellungen im Grossen benutzt man die frisch aus Kartoffeln oder Mais abgeschiedene, nicht getrocknete Stärke; man trägt sie mit kaltem oder lanwarmem Wasser angerührt unten Umrühren allmählich in kochende, verdünnte Säure, so dass zu starke Verdickung vermieden wird, und erhitzt dann das dünn gewordene Gemenge, welches die Stärke gelöst enthält, in offenen, besser aber in geschlossenen Kesseln längere Zeit auf Temperaturen bis gegen 120°, bis die Verzuckerung möglichst weit gedieben ist, bis also nicht nnr Jod keine Färbnng mehr bervorbringt, sondern bis auch Alkohol gar keine Dextrinfällung mehr veranlasst. SOXLHET macht darauf aufmerksam, dass man, nm möglichst vollkommene Verzuckerung zu erreichen, nicht weniger als 4½ Thl. ½ proc. Schwefelsäure auf 1 Thl. Stärke nehmen darf, und dass man in verschlossenen Kesseln arbeiten muss (113). Die so erhaltene Dextroselösung wird von der angewandten Säure durch Fällungsmittel (falls Schwefelsänre angewandt war, dnrch kohlensauren Kalk eventuell kohlensanren Baryt) befreit, mit Kohle entfärbt, im Vacuum eingedampft und in warmen Räumen nach Einrührung von etwas Dextrose znm Krystallisiren gestellt. Die erhaltene krystallinische, weiche Masse wird durch Centrifngen von Syrup befreit, mit wenig Wasser wieder verflüssigt und durch neue Krystallisation oberhalb 30° und nachfolgendes Ausschleudern oder Absaugen das Dextroseanbydrid als trockene, weisse dem Hutzucker ähnliche Masse gewonnen.

Wenn die Stärke weniger lange oder nicht im richtigen Verhältnisse mit Säure erwärmt worden war, bleibt die Verzuckerung unvollständig, die Dextroselösung erstarrt dann zwar, die Masse bleibt aber weicher, wird freilich allmählich trocken und lässt sich in Krümel zerkleinern, hält aber noch viel Dextrin oder ähnliches, welches freilich beim Gallisiren des Weines n. s. w. zuweilen erwünscht sein mochte. Ueber die zum Umwandeln der Stärke günstigsten Säurequantitäten sind ausser von SOXLHET (s. o.) früher von PAYEN, von SACHSSE (114b), ALLIHN, SALOMON (115) Angaben gemacht, nach ALLIHN (116) erhitzt man die Stärke mit 1 proc. Schwefelsäure 3 Stunden auf 114° oder 4 Stunden auf 108°. Ob organische Säuren, welche anch die Umwandlung der Stärke bewirken, im grossen angewandt werden, ist mir nicht bekannt, ebenso wenig, ob Salzsäure angewandt wird. Salpetersänre ist anch empfohlen (117).

Aus unreinem sogen. Tranbenzucker reine Dextrose herzustellen, ist eine mühsame Arbeit. Nach MOHR (118) löst man das Rohprodukt in seinem halben Gewicht Wasser und lässt auskrystallisiren, was Monate dauern kann. Nach HESSE (119) löst man reineren Stärkezucker in Alkohol, verdnnstet, lässt krystallisiren, wäscht mit Alkohol aus und krystallisirt aus Alkohol nm. Ich habe am besten das Ziel durch Pressen der aus dem Rohprodnkt durch Schmelzen mit wenig Wasser und Erstarren erhaltenen, krystallinischen Massen, wobei die Verunreinigungen

entfernt werden, mehrfache Wiederholung dieser Operation und Umkrystallisiren aus Wasser und Alkohol erreicht (61). Siehe auch die Patente von SOXHLET (62) und von BEHR (63).

Reine Dextrose kann man ferner aus erstarrtem Honig erhalten, falls dieser frei von Rohrzucker ist, indem man ihn durch Pressen oder poröse Unterlagen von Syrup befreit und umkrystallisirt s. z. B. (125).

Ferner liefert aus diabetischem Harn auskrystallisirter Zucker durch Umkrystallisiren reine Dextrose, doch muss man jederzeit auf eventuelles Vorhandensein von Dextrose-Chlornatrium (und vielleicht von Maltose) gefasst sein und prüfen.

Behandeln von Stärke mit Malz, wie es früher zur Gewinnung von Dextrose empohlen war, führt nicht zum Ziel, weil auf diese Weise nicht Dextrose, sondern Maltose entsteht, was vor den Untersuchungen von DUBRUNFAUT, O'SULLIVAN u. A. (s. Maltose und Stärke) nicht bekannt war. Uebrigens sind die auf diese Weise entstehenden Syrupe oder auch feste Massen zu manchen praktischen Zwecken dienlich.

Beim Krystallisiren aus Methyl- oder Aethyl-Alkohol oder beim Krystallisiren concentrirter wässriger Lösungen bei 30—35° C. krystallisirt Dextrose-Anhydrid, beim Krystallisiren wässriger Lösungen in der Kälte dagegen das Hydrat, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$.

b) Einige Eigenschaften der Dextrose.

Uebergiesst man Anhydrid in der Kälte mit wenig Wasser, so backt es unter Erwärmung zusammen (TOLLENS), lässt man frische, kaltbereitete Lösungen rasch verdunsten, so krystallisirt Anhydrid (SOXHLET), kocht man vorher auf, so krystallisirt dagegen nachher allmählich das Hydrat. Andere Hydrate, so ein von ANTHON (126) und von MATEGZEK (127) beschriebenes, $2C_6H_{12}O_6 + H_2O$, scheinen nach neueren Untersuchungen nur Gemenge von Anhydrid und Monohydrat gewesen zu sein. S. SOXHLET (128).

Das Hydrat ist an der Luft, sowie auch über Schwefelsäure bei unterhalb ca. 15° beständig, erhöht man die Temperatur sehr langsam, so verliert es das Wasser, ohne zu schmelzen und sein Aussehen zu ändern. Erhöht man die Temperatur zu schnell oder bringt man das Hydrat sogleich in einen auf 100° geheizten Trockenschrank, so schmilzt es, entwässert sich dann sehr schwer und wird gelb.

Das Dextrose-Anhydrid, $C_6H_{12}O_6$, bildet schnell abgeschieden ein Krystallpulver, welches nach dem Trocknen locker zusammenhängt, oder sehr feine Nadeln oder aber langsam ausgeschieden harte, klingende Krusten (129), eventuell auch gut ausgebildete Krystalle (128).

Der Schmelzpunkt ist 146° nach DUBRUNFAUT und SCHMIDT, 144° nach HESSE (130).

Das spec. Gew. nach BÖDECKER 1·5384, nach Anderen niedriger (131).

Das Hydrat, $C_6H_{12}O_6 + H_2O$, bildet meist Warzen oder blumenkohlartige Massen, welche aus 6seitigen, das Licht doppeltbrechenden Täfelchen bestehen, und auch rosettenartige Krystalle (132).

Es schmilzt nach verschiedenen Angaben bei ca.. 80—86°. Wie natürlich hängt dies von der Art des Erhitzens ab, denn je langsamer man erhitzt, desto mehr entwässert sich das Hydrat vor dem Schmelzen, und desto höher liegt der Schmelzpunkt. Selbst in zugeschmolzenen Röhrchen tritt übrigens völliges Schmelzen erst oberhalb 100° ein (133).

Der Geschmack der Dextrose ist weniger süss als derjenige des Rohrzuckers, meist findet man die Hälfte der Süsse des Rohrzuckers angegeben, nach BEHR (134) ist $\frac{3}{5}$ richtiger. Nach HERZFELD und T. SCHMIDT süssen 1·53 Thle. Dextrose wie 1 Thl. Rohrzucker (134a).

Dextrose ist in Wasser sehr leicht, besonders in der Wärme, löslich, man findet u. A. die Angabe von Anthon, dass 100 Thle. Wasser 81·68 Thle. Anhydrid und 97·85 Thle. Hydrat bei 15° C. lösen, welche Zahlen, abgesehen davon, dass sie nicht zusammenstimmen, wohl der Revision bedürfen. Die Lösungen sind leicht übersättigt, indem besonders etwas verunreinigte Dextrose langsam krystallisirt, sie sind syrupartig, nicht fadenziehend.

Absoluter Alkohol löst Dextrose kaum, verdünnter dagegen besonders beim Erhitzen leicht.

Anthon (126) giebt folgende Zahlen:

100 Thle. Alkohol vom spec. Gew.

	0·837	0·880	0·910	0·950	
lösen bei 17·5°	1·95	8·10	16·01	32·5	Dextrose-Anhydrid
„ „ Siedehitze	27·7	136·6	—	—	„ „

Methylalkohol von 0·810—0·820 spec. Gew. benutzt Soxhlet, wie angegeben, vorzugsweise zum Umkrystallisiren.

In Aether, Kohlenwasserstoffen etc. ist Dextrose wie fast alle Kohlenhydrate unlöslich, und Aether fällt sie aus alkoholischer Lösung. In Anilin (135), Essigsäure, Essigäther ist Dextrose etwas löslich.

Die spec. Gew. wässeriger Lösungen sind von Pohl, Anthon, Graham, Hofmann und Redwood bestimmt, sowie neuerdings nach Bestimmungen von Tollens und eigenen von Salomon (136) zu einer Tabelle geordnet, von welcher hier ein Auszug folgt, es sind darin angegeben die Grm. Dextroseanhydrid, welche 100 Cbcm. wässrige Lösung vom bezeichneten, bei 17·5° genommenen spec. Gew. (Wasser von 17·5° = 1) enthalten.

Grm. Dextrose	Spec. Gew.	Grm. Dextrose	Spec. Gew.
1	1·00375	35	1·1310
5	1·0192	40	1·1494
10	1·0381	45	1·1680
15	1·0571	50	1·1863
20	1·0762	55	1·2040
25	1·0946	60	1·2218
30	1·1130		

c) Verhalten gegen polarisirtes Licht.

Wie Biot (137) entdeckte, besitzt Dextrose die Fähigkeit, die Ebene des polarisirten Lichts zu drehen und zwar nach rechts. Vielfach ist die Grösse dieser Drehung bestimmt worden, und eine Reihe verschiedener Zahlen ist nach und nach angegeben, welche um so reicher geworden ist, als die Zahlen bald auf das gewöhnliche gelbe Licht, $(\alpha)j$, bald auf die Kochsalzflamme oder das Natriumlicht, $(\alpha)D$, berechnet sind (138). Besonders die Schwierigkeit der Herstellung wirklich reiner Dextrose ist hiervon die Ursache gewesen. Fast genaue Zahlen hat Hesse (130) geliefert. Systematisch hat Tollens (139) die specifische Drehung von Dextroselösungen verschiedener Concentration bestimmt und gefunden, dass die specifische Drehung mit wachsender Concentration der Lösung bedeutend zunimmt.

Tollens giebt (pag. 2238) als Resultat der letzten genauesten Untersuchungen die folgenden Formeln:

für das Anhydrid $C_6H_{12}O_6$

$$(\alpha)D = 52{\cdot}50° + 0{\cdot}018796\,P + 0{\cdot}00051683\,P_2,$$

und für das Hydrat $C_6H_{12}O_6 + H_2O$

$$(\alpha)D = 47{\cdot}73° + 0{\cdot}015534\,P + 0{\cdot}0003883\,P_2,$$

Digitized by Google

worin P den Procentgehalt der Lösungen an resp. Anhydrid oder Hydrat bezeichnet. Drückt man diese Formeln graphisch aus, so erhält man parabolische, zuerst wenig, nachher stärker sich erhebende Curven.

Hiernach ist die specifische Drehung sehr verdünnter Lösungen am geringsten, sie nimmt dann allmählich zu, ist bei 10proc. Lösungen resp. 52·74° und 47·92°, und steigt bei 100proc. Lösung auf resp. 59·51° und 53·17°.

Dextrose zeigt in hervorragendem Maasse die Erscheinung der Birotation, denn unmittelbar nach der Auflösung ist ihre spec. Drehung $(\alpha)D$ = nahe 100°, die Drehung sinkt jedoch während des Beobachtens sehr rasch und bleibt nach 24 Stunden constant. Diese constante Grösse stellt sich in einer Viertelstunde beim Erwärmen auf 100° ein.

Ist die Dextrose nicht krystallisirt, d. h. war sie vorher geschmolzen und amorph erstarrt (140), so zeigt sie nach dem Auflösen sofort die kleinere, constant bleibende Zahl für $(\alpha)D$.

Man hat versucht, dies verschiedene Verhalten mit dem Wassergehalt der betreffenden Dextrose in Verbindung zu bringen, doch vergebens; es lässt sich bis jetzt nur sagen, dass die Dextrose in zwei Modificationen, einer weniger drehenden und einer stärker drehenden vorkommt, von welchen die letztere beim Stehen in die erstere übergeht.

In stark alkoholischer Lösung behält die Dextrose ihre doppelt so starke Drehung ohne Zurückgang (141).

Die Temperatur soll ohne Einfluss auf die Drehung der Dextrose sein. Langes Kochen der Lösung vermindert sie (wohl indem die Dextrose anfangende Zersetzung erleidet) (142).

Beimengungen, besonders alkalische, so Kalk, vermindern die Drehung bedeutend und zersetzen dann bald die Substanz.

d) Verhalten beim Erhitzen.

Dextroseanhydrid lässt sich, etwas Färbung abgerechnet, ohne Zersetzung zu erleiden, vorsichtig auf über 100° erhitzen, es schmilzt bei 144—146° und erstarrt zu einer amorphen Masse, welche mit Wasser allmählich wieder Dextrosekrystalle liefert. Bei 170° entweicht ca. ein Molekül Wasser, wobei amorphes Glycosan, $C_6H_{10}O_5$, bleibt, welches beim Behandeln mit Wasser wieder in Dextrose übergehen soll. DEGENER hat gefunden, dass auf bestimmte Temperatur gebrachte Dextrose ihr Drehungsvermögen sehr bedeutend vermehrt, ihr Reductionsvermögen vermindert, übrigens mit Säuren wieder in Dextrose zurückverwandelt wird.

Oberhalb 200° tritt unter Schwärzung und Entwicklung von Gasen und Dämpfen Zersetzung ein, und es bleibt eine braunschwarze Masse, welche, durch schwächeres Erhitzen erhalten, zum grössten Theil in Wasser, durch stärkeres Erhitzen erhalten, weniger in Wasser als in Alkohol löslich ist, welche einen bitteren Geschmack zeigt und unter dem Namen Caramel, gebrannter Zucker, Zuckercouleur zum Gelb- bis Braunfärben von Esswaaren, Liqueuren etc. dient. Nach GELIS (144) sind diese Stoffe den aus Rohrzucker beim Erhitzen entstehenden wenigstens sehr ähnlich (s. Rohrzucker).

Bei trockener Destillation von Dextrose wie von anderen Zuckerarten entweichen wahrscheinlich stets dieselben Produkte:

Neben Gasen wie Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sumpfgas und neben Wasser entweichen Aldehyde wie Acetaldehyd, Furfurol (147), Ketone wie Aceton, Metaceton (?), Säuren wie Ameisensäure, Essigsäure Propionsäure (?).

Beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr entsteht eine Flüssigkeit, welche Sauerstoff und Stickstoff absorbirt (148).

Beim Erhitzen mit Wasser auf hohe Temperatur erhielt MUNK (149), nach HOPPE-SEYLER's Methode einen reducirenden, nicht gährungsfähigen Körper und Brenzkatechin.

e) Verhalten gegen Säuren.

In concentrirter kalter Schwefelsäure löst sich Dextrose ohne Schwärzung (Lävulose sowie Rohrzucker schwärzen sich), indem Dextrose-Schwefelsäure entsteht (152). Alkohol scheidet aus dieser Lösung nach MUSCULUS und ARTHUR MEYER (153) eine Verbindung von Diglycose (s. d.) mit Alkohol aus. Nach HÖNIG und SCHUBERT (154) besitzen die so entstehenden Condensationsprodukte um so höhere specifische Drehung, bei je höherer Temperatur (bis 35°) sie dargestellt wurden, das bei 35° gewonnene »End-Dextrin« besitzt $(\alpha)D = 138\cdot7°$. Vielleicht entstehen dieselben Stoffe aus Stärke und Cellulose (s. d.).

Verdünnte Schwefelsäure (155) zersetzt bei längerem Kochen langsam die Dextrose unter Bildung von Huminsubstanz, Lävulinsäure und Ameisensäure.

Salzsäuregas liefert nach GAUTIER (156) Diglycose oder Dextrin. Verdünnte Salzsäure bei gelinder Einwirkung nach GRIMAUX und LEFÈVRE (1304) ebenfalls.

Verdünnte Salzsäure liefert bei längerem Kochen schneller als Schwefelsäure bedeutende Mengen Lävulinsäure (155, 72, 73).

f) Verhalten gegen Alkalien.

Alkalien wirken zersetzend; schnell in der Wärme, langsamer in der Kälte färbt sich die Lösung gelb bis braun, indem sich viel Wärme entwickelt, so dass mit festem Kali sich Aufkochen oder Fortschleudern zeigt (157).

Hierbei entstehen flüchtige und nichtflüchtige Stoffe, und bei gelinderer Einwirkung des Alkali nimmt die Dextrose die Eigenschaft, FEHLING'sche Lösung schon in der Kälte bald zu reduciren, an.

Aus dem Destillat lässt sich u. a. eine bei 80° siedende, brennbare Flüssigkeit isoliren, in welcher nach EMMERLING und LOGES (157) wahrscheinlich Acetol, $C_3H_4O_2$, d. h. der Aldehyd der Brenztraubensäure, enthalten ist (157a). Daneben sind wohl andere Substanzen vorhanden, so fanden ROCHLEDER und KAWALIER (158) Aceton.

Im Destillationsrückstande sind verschiedene Säuren: Als Hauptprodukt kann man Milchsäure betrachten, denn HOPPE-SEYLER (159) erhielt 10—20% der Dextrose an dieser Säure, und KILIANI (160) 30—40% milchsaures Zink. NENCKI und SIEBER (161) fanden 41% der Dextrose an Milchsäure nach Digestion mit Kali bei 35—40°, ferner sollen Ameisen- und Essigsäure entstehen.

Daneben bilden sich braungefärbte, amorphe Stoffe, welche als Glucinsäure, Saccharumsäure, Japonsäure (aus Catechu sonst hergestellt), Melassinsäure (165, 166) beschrieben sind und näheres Studium erfordern.

Die Glucinsäure (163) hat nach PELIGOT und nach MULDER die Zusammensetzung eines Kohlenhydrates, ist amorph und bildet braunrothe amorphe Salze, sie färbt sich mit Eisenchlorid violett, fällt Blei- und Silbersalze und schmeckt bitter. Sie ist leicht zersetzlich unter Bildung von braunen Flocken (MULDER's Apoglucinsäure, $C_9H_{10}O_5$ (?) (164).

Das bei Einwirkung von Kalk auf Dextrose entstehende Saccharin scheint mit Kali sich nicht zu bilden (167).

Bei Einwirkung von Kali auf Dextrose wird zugleich Sauerstoff absorbirt und zwar ca. 1½ Atome Sauerstoff auf 1 Mol. Dextrose (168).

Kohlensaures Natron wirkt in verdünnter Lösung weniger energisch, doch, wie es scheint, in gleicher Richtung, wenigstens findet auch Sauerstoffabsorption statt. Nach POGGIALE wird die Zerstörung der Glycose des Blutes auch durch Alkalicarbonat beeinflusst (168a). Stickstoff sollte nach DEHERAIN von mit Alkali vermischter Dextrose absorbirt werden, das findet jedoch nach SCHLÖSING (166) nicht statt.

Barythydrat scheint dieselben Stoffe zu geben; GAUTIER (169) erhielt ferner noch Brenzcatechin, Protocatechusäure und vielleicht Phloroglucin. REICHARDT erhielt Saccharumsäure (165).

Kalkhydrat wirkt ebenfalls ein. Der Kalk löst sich z. Th. auf, allmählich bräunt sich die Flüssigkeit sowohl als auch der Niederschlag, und es entsteht neben Glucinsäure, Melassinsäure etc., wie PELIGOT (171) fand, Saccharin oder vielmehr saccharinsaurer Kalk, s. a. SCHEIBLER (172), KILIANI (173), CUISINIER (174). Hierbei wird bedeutend Sauerstoff aufgenommen (173a).

Neben Saccharin entstehen Milchsäure, ferner andere syrupförmige Stoffe, welche noch reducirend wirken, jedoch optisch unwirksam sind (174).

Ammoniak verändert nach THÉNARD (174a) die Dextrose beim Erhitzen, es entstehen braune amorphe Substanzen, welche bitter schmecken, 10—19·32° Stickstoff enthalten, aus der Luft Sauerstoff absorbiren, gewissen stickstoffhaltigen Huminsäuren nahe stehen und erst beim Schmelzen mit Kali wieder Ammoniak abgeben. Ein ähnliches Produkt hat THÉNARD durch Erhitzen von Dextroselösung mit salpetersaurem Baryt erhalten (148).

SCHÖONBROODT (170) erhielt diese Stoffe aus Zucker, Ammoniak und Phosphorsäure-Anhydrid. Er giebt die Formel, $C_{24}H_{36}N_4O_{11}$.

Ferner entstehen beim Erhitzen von starkem Ammoniak mit Dextrose nach TANRET (171a) 2 stickstoffhaltige flüssige Basen, das α-Glycosin, $C_6H_8N_2$, welches bei 136° siedet, und das β-Glycosin, $C_7H_{10}N_2$, welches bei 160° siedet, und weiter sah LABORDE (172a) beim Leiten von Ammoniak über Dextrose, nachdem sich letztere verflüssigt hatte, kleine nicht näher untersuchte Krystalle entstehen.

Mit Anilin bildet sich beim Erwärmen Dextroseanilid (1098).

Milchsäure bildet sich nach NENCKI und SIEBER mit Ammoniak nicht, wohl aber mit Tetramethylammoniumhydroxyd sowie Neurin, wenn man Dextrose bei 35—40° mit letzteren digerirt.

g) Reduction der Dextrose.

In alkalischer Lösung nascirender Wasserstoff wandelt Dextrose (wie auch Lävulose s. u.) in Mannit um, während der sich in saurer und neutraler Lösung entwickelnde Wasserstoff ohne Wirkung ist (150). Die Quantität des entstehenden Mannits ist nur gering (aus 500 Grm. Dextrose erhielt KRUSEMAN nur 40 Grm. Mannit) und es scheint, dass, wie SCHEIBLER (151) hervorhebt, nicht die Dextrose selbst, sondern ihre mit Natron entstehenden (ersten) Zersetzungsprodukte den nascirenden Wasserstoff unter Bildung von Mannit aufnehmen.

Neben Mannit entsteht, besonders wenn die Reduction bei etwas hoher Temperatur stattgefunden hatte, eine gewisse Menge verschiedener Alkohole (BOUCHARDAT, KRUSEMAN) der Fettsäurereihe.

h) Oxydation der Dextrose und Wirkung der Halogene.

Dextrose ist in neutraler oder säuerlicher Lösung völlig luftbeständig, in alkalischer Lösung besonders in der Wärme wird dagegen Sauerstoff absorbirt (s. o.).

Elektrolytisch entwickelter Sauerstoff bildet neben Ameisensäure, Zuckersäure u. s. w. Oxymethylen (175). Auch Ozon wirkt oxydirend.

Salpetersäure liefert Zuckersäure (176, 684), dann nach HORNEMANN's ausgedehnten Versuchen, welche übrigens in mancher Hinsicht unklar sind (177), Weinsäure, während KILIANI (178) neben Zuckersäure keine Wein- oder Traubensäure fand, zuletzt Oxalsäure resp. Kohlensäure, Ameisensäure Blausäure etc.

Chlor bildet mit trockener Dextrose langsam in der Kälte, rasch bei 120° eine braune Masse.

Chlor und Brom wirken bei Gegenwart von Wasser und nachfolgendem Behandeln mit Silberoxyd oxydirend.

Es entsteht hierbei nach HLASIWETZ und HABERMANN (179) Glyconsäure, $C_6H_{12}O_7$, welche u. a. von KILIANI (180) und HERZFELD (181) studirt worden ist. Neben Glyconsäure entsteht hierbei nach HERZFELD Zuckersäure (181).

Jod mit Natron liefert mit Dextrose bei längerem Erwärmen wenig Jodoform, wozu wahrscheinlich die mit Natron entstehende Milchsäure das Material liefert (182). Auch mit doppelkohlensaurem Kali und Jod entsteht nach MILLON Jodoform (183).

i) Oxydirende Metalloxyde.

Glycose wird leicht unter Reduction der betreffenden Oxyde von Goldoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxyd, Platinoxyd, Kupferoxydhydrat, Wismuthoxydhydrat, Eisenoxydhydrat, Bleioxydhydrat, Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, langsamer in der Kälte, schneller in der Wärme oxydirt, besonders leicht findet dies bei Gegenwart von Alkali, speciell Kali oder Natron statt, wie ja Dextrose beim Erwärmen mit Alkali Sauerstoff absorbirt (s. o.), und folglich werden ebenfalls die Salze dieser oben genannten Metalloxyde sowie noch mancher anderen, besonders beim Erwärmen, reducirt. Ferner werden manche andere Stoffe, wie Ferricyankalium, Indigo, Pikrinsäure, Orthonitrophenylpropiolsäure, Lackmus, Alizarinblau u. s. w. durch Erwärmen mit Dextrose und Alkali reducirt.

Man benutzt dies zum qualitativen und quantitativen Nachweise der Dextrose, sowie anderer Zuckerarten (s. u.)

Die hierbei entstehenden Produkte sind in einigen Fällen untersucht.

Mit Silberoxyd entsteht neben Ameisensäure Oxalsäure, Kohlensäure, nach KILIANI Glycolsäure, mit ammoniakalischer Silberlösung Ameisensäure und Oxalsäure [TOLLENS (184)].

Mit Quecksilberoxyd entsteht nach HERZFELD Glyconsäure und Glycolsäure, dagegen nicht Trioxybuttersäure (184a, 186a). Früher war letztere gefunden worden.

Mit Kupferoxydhydrat nach HABERMANN und HÖNIG (185) neben amorphen Stoffen Kohlensäure, Ameisensäure, Glycolsäure u. s. w. WORM-MÜLLER und HAGEN (186).

Mit alkalischer tartrathaltiger Lösung von Kupfersalzen (FEHLING'scher Lösung, sowie ähnlichen Flüssigkeiten) wird Dextrose leicht unter Abscheidung von Kupferoxydul oxydirt, indem ca. $2\frac{1}{2}$ Atom Sauerstoff von $C_6H_{12}O_6$ aufgenommen werden.

Die hierbei stattfindenden Reactionen sind trotz mancher Untersuchungen nur wenig bekannt. Neben wenig Kohlensäure, Ameisensäure, Oxalsäure und einem Gummi (REICHARDT) entstehen hierbei verschiedene Säuren, welche z. Th. schwer-

lösliche Kalk- und Barytsalze liefern. REICHARDT (187) sowie FELSKO (188) schieden unter Anwendung von Kali und essigsaurem Kupferoxyd oder Kupferhydroxyd eine Gummisäure, $C_3H_5O_5$, und BEYER (189) eine Oxygummisäure ab, deren z. gr. Thl. amorphe Salze sie untersuchten, welche aber, wie CLAUS (190) glaubt, der Hauptsache nach Tartronsäure gewesen sind. Man kann übrigens aus einigen Analysen, besonders von BEYER, noch besser die Formel der Mesoxalsäure, $C_3H_2O_5 + 3H_2O$, ableiten (TOLLENS).

Uebermangansaures Kalium oxydirt Dextrose zu Kohlensäure und Oxalsäure (191, 1116).

k) Gährung.

Dextrose gährt mit Hefe leicht und vollständig (s. Handwörterbuch IV, pag. 279) unter Bildung von Alkohol und Kohlensäure nach der Gleichung

$$\underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} = \underset{\text{Alkohol,}}{2C_2H_6O} + 2CO_2$$

ferner ebenso mit *Mucor racemosus, Mucedo circinelloides.*

Mit Spaltpilzen verschiedener Art stellt sich Milchsäure- und Buttersäure-Gährung ein, mit anderen Organismen Schleim- und Mannitgährung, sowie Dextrangährung und sogen. Cellulosegährung. Man sehe über diese Vorgänge (Wörterbuch IV, Art. Gährung, pag. 287, 288—292).

Mit Micrococcus oblongus in Berührung bildet sie unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft Glyconsäure und Oxyglyconsäure, $C_6H_{12}O_8$ (191a), eine Säure, welche nicht identisch mit einer gleich zusammengesetzten Säure ist, welche MAUMENÉ aus Rohrzucker erhalten haben will.

Der elektrische Strom zersetzt Dextrose. Hierbei entstehen Aldehyd, Ameisensäure, Essigsäure, Kohlensäure, Kohlenoxyd. Leitet man Ströme, deren Richtung schnell wechselt, hindurch, so erhält man etwas Alkohol (BERTHELOT), ferner erhielt RENARD (36) Zuckersäure und Oxymethylen durch Electrolyse einer angesäuerten Dextroselösung (s. o.).

Verbindungen der Dextrose.

A. Verbindungen mit Basen.

Sie sind in der Einleitung schon angedeutet, indem man sie zur Bestimmung der Moleculargrösse der Dextrose benutzen kann.

In den meisten Fällen ist nicht zu entscheiden, ob in diesen Verbindungen Anlagerungen von Dextrose und Metalloxyd oder Einlagerung von Metall in das Molekul der Dextrose stattgefunden hat. Wenn die analytischen Resultate genau auf $C_6H_{11}O_6M$ passen, kann man das letztere annehmen.

Kaliumdextrosat, $C_6H_{11}KO_6$, (192) und

Natriumdextrose, $C_6H_{11}NaO_6$, werden durch Mischen stark gekühlter alkoholischer Lösungen von Dextrose und solcher von Kali oder Natron resp. Kalium- oder Natriumakoholat als Fällungen erhalten, welche mit Alkohol und Aether ausgewaschen und getrocknet werden müssen. Sehr hygroskopische, leicht zersetzliche, alkalisch reagirende Pulver, welche schon durch Kohlensäure zersetzt werden und sich bei sehr geringer Temperaturerhöhung braun färben. Kaliumdextrosat kann zur Abscheidung der Dextrose aus Harn benutzt werden, indem alkoholisches Kali aus dem mit Alkohol versetzten Harn das in Alkohol unlösliche Dextrosat fällt.

BRENDECKE (193) hat Natron- und Kaliverbindungen des Stärkezuckers mit halb so viel Base, also 2 Mol. Dextrose auf 1 Na oder K beschrieben. (Ist der Stärkezucker rein gewesen? T.)

Dextrose-Baryt.

Es sind die Verbindnngen $(C_6H_{12}O_6)_2BaO$, $(C_6H_{12}O_6)_4 3BaO$ und $(C_6H_{12}O_6)_2 3BaO + 2H_2O$ beschrieben (194). Aus PELIGOT's Analysen (195) folgt einigermaassen $(C_6H_{12}O_6)_4(BaO)_3 + 3H_2O$ (oder $C_{24}H_{42}O_{24}Ba_3 + 6H_2O$). S. auch BRENDECKE (193), welcher 39·07 § BaO fand, was $(C_6H_{12}O_6)_4(BaO)_3$ entspricht.

Google

Sie entstehen beim Vermischen alkoholischer Lösungen der Bestandtheile oder durch Fällen der betreffenden gemischten wässrigen Lösungen mit Alkohol. Weisse, leicht zersetzliche und braun werdende Flocken.

Calciumdextrosat, $(C_6H_{12}O_6)_2 \cdot CaO + H_2O$,
$C_6H_{12}O_6 \cdot CaO$,
$(C_6H_{12}O_6)_3 3CaO + H_2O$,
$(C_6H_{12}O_6)_3 3CaO + 2H_2O$ (195),
$(C_6H_{12}O_6)_4(CaO)_3$ (193)
sind aufgeführt.

Dextrose-Magnesia scheint zu existiren (198).

Dextrose-Bleioxyd oder Blei-Dextrosat.

Durch Bleizucker wie Bleiessig wird Dextrose nicht gefällt, wohl aber durch Bleiessig und Ammoniak; für die entstehenden Verbindungen sind die Formeln

$$(C_6H_{12}O_6)_2Pb \cdot 2PbO,$$
$$(C_6H_8O_6)_2Pb_3 + 3H_2O,$$
$$C_6H_8O_6 \cdot Pb_2$$

angegeben; nach PELIGOT's (195) Analysen scheint die Formel $(C_6H_9O_6)_2Pb_3 + 3H_2O$ (oder $C_{12}H_{24}O_{12}, 3PbO$) die annehmbarste.

Der mit Bleiessig und Ammoniak erhaltene Niederschlag wird beim Stehen oder Erwärmen roth (200).

Kupferdextrosat.

In neutraler Dextroselösung ist Kupferhydroxyd nicht löslich, wohl aber sobald Alkali gegenwärtig ist. 1 Mol. Dextrose löst dann 3—7 Mol. $Cu(OH)_2$ (201). Versetzt man folglich Dextroselösung mit Kupfervitriol und darauf mit Natron, so wird zuerst ein Niederschlag bewirkt, und es löst sich dieser dann im Ueberschuss von Alkali auf; ähnliche Niederschläge entstehen mit essigsaurem Kupferoxyd und Kalilauge (202).

In diese Niederschläge geht unter gewissen Umständen alle Dextrose ein (203).

Je nach den Beobachtern und den Bedingungen sind in den Niederschlägen auf $C_6H_{12}O_6$ 3, 4, 5CuO nebst Wasser und auch nach MÜLLER und HAGEN etwas Alkali vorhanden (201).

B. Verbindungen mit Säuren.

Dextrose-Schwefelsäure.

Tetra-Dextrose-Schwefelsäure (195). Diese sehr unbeständige Verbindnng ist nach PELIGOT (136) in der kalt bereiteten nicht gefärbten Lösnng von Dextrose in conc. Schwefelsäure enthalten. Die Salze mit Ausnahme eines basischen Bleisalzes, etwa der Formel $C_{24}H_{42}O_{24}Pb_3$, SO_4Pb entsprechend, sind in Wasser löslich.

Dextrose-Trischwefelsäure, $C_6H_9O_3(SO_2OH)_3$, und Dextrose-Tetra-Schwefelsäure, $C_6H_8O_6(SO_2OH)_4$, sind von CLAËSSON (204) durch Behandeln von Dextrose mit Chlorsulfonsäure erhalten, zuerst scheidet sich das Chlorid der Tetra-Schwefelsäure, $C_6H_7O(SO_4H)_4Cl$, in optisch activen Krystallen aus, dies liefert die freie unbeständige Tetra-Säure, und aus dieser bildet sich beim Stehen die Tri-Säure, welche wie die vorige optisch activ ist.

Beide Säuren liefern leicht zersetzliche Salze.

Das Bariumsalz der Dextrose-Trischwefelsäure ist nach $C_6H_8O_2(SO_4ba)_3 + H_2O$ zusammengesetzt.

Dieselben Stoffe entstehen bei Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Dextrin, Stärke, Cellulose, Milchzucker (s. u.).

Dextrose-Nitrat (Nitro-Dextrose) (205). Explodirende, amorphe, zuweilen allmählich krystallinisch werdende Masse, welche sich aus einer Lösung von Dextrose in mit Schwefelsäure gemengter Salpetersäure durch Lösen in Alkohol und Aether und Fällen mit Wasser gewinnen lässt.

Dextrose-Phosphorsäure, $C_6H_{11}O_5 \cdot H_2PO_4$ (206), entsteht aus Phosphoroxychlorür und Helicin und liefert krystallinische Salze.

Durch Einwirkung von organischen Säuren, ihren Anhydriden oder

Chloriden sind eine Menge verschiedener Derivate hergestellt, welche ursprünglich von BERTHELOT und von SCHÜTZENBERGER und in neuerer Zeit von HERZFELD, LIEBERMANN, FRANCHIMONT u. A. studirt worden sind.

BERTHELOT (207) erhitzte Dextrose mit den organischen Säuren längere Zeit im zugeschmolzenen Rohr.

SCHÜTZENBERGER und NAUDIN (208) wendeten besonders Acetanhydrid an, um Acetylderivate zu erhalten, LIEBERMANN (209) sowie HERZFELD (210) setzen hierbei entwässertes, essigsaures Natrium zu, um die Reaction zu erleichtern, wobei meist die höchst acetylirten Produkte entstehen [s. auch FRANCHIMONT (198)].

Dextrose-Diacetat, $C_6H_{10}O_4(C_2H_3O_2)_2$, und

Dextrose-Triacetat, $C_6H_9O_3(C_2H_3O_2)_3$, sind amorphe, in Wasser, Weingeist und Aether lösliche Massen, welche mit Magnesia oder mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt in Dextiose und Essigsäure zerfallen.

Dextrose-Penta- oder Hexacetat ist nach BERTHELOT ein in Wasser nicht unbegränzt löslicher Syrup.

Diglycose-Octacetat, $C_{12}H_{14}O_{11}(C_2H_3O)_8$, erhielten FRANCHIMONT sowie HERZFELD (210) aus Dextrose mit Essigsäure-Anhydrid und essigsaurem Natrium. Hierbei scheint die Dextrose in ein Kohlenhydrat mit C_{12} übergegangen zu sein. Es ist eine nach FRANCHIMONT bei 100°, nach HERZFELD bei 134° schmelzende, in Warzen krystallisirende Masse. Nach SCHÜTZENBERGER und NAUDIN ist es amorph, nach DEMOLE (211) schmilzt es bei 39—40° und ist $(\alpha)D = 54{\cdot}62$.

Ester- oder Estersäuren-artige Verbindungen mit Buttersäure, Stearinsäure, Bernsteinsäure, Weinsäure, Citronensäure, Benzoesäure hat BERTHELOT (212) auf eben beschriebene Weise hergestellt. Es sind je nach den angewandten Materialien neutrale oder saure, Salze bildende Syrupe oder Oele, hinsichtlich deren Beschreibung auf (5) verwiesen werden muss.

Dextrose-Monochlorhydrin-Tetracetat oder Aceto-chlor-hydrose, $C_6H_7O \cdot Cl(C_2H_3O_2)_4$, entsteht nach COLLEY (213) aus Dextrose beim Erhitzen mit 5 Mol. Acetylchlorür. Sehr schwer zum Krystallisiren zu bringende Masse, welche noch reducirend wirkt, optisch activ ist, $(\alpha)D = 147°$, und mit Wasser Dextrose regenerirt (nach eigenen Erfahrungen jedenfalls sehr schwer rein zu gewinnen, TOLLENS), Acetochlorhydrose ist als Mittel zur Synthese des Rohrzuckers versucht worden (44a).

Aus Acetochlorhydrose mit Phosphorchlorid entsteht das (20% Cl haltende) Dextrose-Dichlorhydrin-Triacetat oder Tri-Aceto-dichlor-Dextrose, welches leichter krystallisiren soll. Mit concentrirter Salpetersäure entsteht Dextrose-Tetracetat-Mononitrat (Acetonitrose) (214), $C_6H_7O(C_2H_3O_2)_4NO_3$, rhombische, in Wasser unlösliche Prismen, Schmp. 145°, $(\alpha)j = 159°$.

C. Aetherartige Verbindungen.

Von neutralen eigentlichen Aethern der Dextrose möge Folgendes angeführt werden: Diäthyl-Dextrose (wohl ein Anhydrid, dessen Zugehörigkeit zur Dextrose nicht erwiesen),

$$C_{10}H_{18}O_5 = C_6H_{10}O_6(C_2H_5)_2 - H_2O,$$

entsteht nach BERTHELOT (207) durch Erhitzen von Rohrzucker, Aethylbromür, und Kali. In Wasser schwer lösliches Oel.

Als Ester sind ferner einige als künstliche Glycoside aufgeführte Körper zu betrachten. Aus Aceto-chlor-hydrose mit Phenol-Kalium hat MICHAEL

(215) das Phenol-Glycosid; mit Salicylaldehyd-Kalium das Helicin (216), mit Methylhydrochinon-Kalium das Methylarbutin (217) dargestellt, ferner mit Saligenin-Natrium ein Glycosid des Saliretins (218) (s. Handwörterb., Bd. IV, pag. 434).

D. Verbindungen mit Hydrazinderivaten.

Dextrose verbindet sich nach E. FISCHER (219) mit Phenylhydrazin, indem beim Zusammenkommen concentrirter Lösungen beider Körper in der Kälte unter Wasseraustritt gleiche Moleküle sich vereinigen:

$$C_6H_{12}O_6 + C_6H_5 \cdot N_2H_3 = \underset{\text{Dextrose-Phenylhydrazin.}}{C_{12}H_{18}N_2O_5} + H_2O$$

Kommen dagegen verdünnte Lösungen beider Körper in Wasserbadhitze zusammen, so vereinigt sich 1 Mol. Dextrose (oder auch anderer Glycosen) mit 2 Mol. Phenylhydrazin, indem Wasser, aber auch Wasserstoff abgegeben wird, und sich schwer lösliches Phenyl-Dextrosazon (oder Phenyl-Glycosazon nach FISCHER) abscheidet:

$$C_6H_{12}O_6 + 2C_6H_5 \cdot N_2H_3 = \underset{\text{Phenyl-Dextrosazon.}}{C_{18}H_{22}N_4O_4} + 2H_2O + 2H$$

Der Wasserstoff wird nicht frei, sondern bildet mit einem Theile des Phenylhydrazins Anilin und Ammoniak.

Dextrose-Phenylhydrazin, $C_{12}H_{18}N_2O_5$, farblose, bei 144—145° schmelzende Nadeln (220), welche mit überschüssigem Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung in die folgende Verbindung übergehen.

Phenyl-Dextrosazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$. Diese sehr wichtige Verbindung scheidet sich beim Erwärmen von 1 Thl. Dextrose, 2 Thln. salzsaurem Phenylhydrazin, 3 Thln. essigsaurem Natrium und 20 Thln. Wasser im Wasserbade allmählich ab, und wird durch Abfiltriren und Umkrystallisiren aus wenig Alkohol gereinigt. Es sind bei 204—205° schmelzende, gelbe Nädelchen, welche in Wasser schwer, in siedendem Alkohol leicht löslich sind, nicht von verdünnten oder schwachen Säuren, wohl aber von concentrirten Säuren, zersetzt werden, und wie alle Phenyl-Glycosazone FEHLING'sche Lösung reduziren.

Der Schmelzpunkt, 204—205°, ist derselbe wie derjenige des Phenyl-Lävulosazons (s. u.).

Dextrose ist aus dieser Verbindung noch nicht zurückerhalten worden, wohl aber von FISCHER (221) mit Zinkstaub und Eisessig eine dem Glycosamin aus Chitin sehr ähnliche, linksdrehende Base, das

Isoglycosamin, $C_6H_{13}NO_5$, hergestellt.

Dem Phenyldextrosazon analog sind folgende Körper (1093):

o-Tolyl-Dextrosazon, $C_{20}H_{26}N_4O_4$, Schmp. 201°, und

p-Tolyl-Dextrosazon, $C_{20}H_{26}N_4O_4$, Schmp. 193—194°, welche aus salzsaurem resp. o- und p-Tolyl-Hydrazin, essigsaurem Natrium und Dextrose entstehen.

Phenyl-Dextrosazon-Carbonsäure, $C_{20}H_{22}N_4O_8$ (1094), entsteht beim Erwärmen von salzsaurer m-Hydrazinbenzoesäure, essigsaurem Natrium und Dextrose. Hellgelbe Nadeln von 206—208° Schmp.

E. Verbindungen mit aromatischen Aminen.

Dextrose verbindet sich mit verschiedenen aromatischen Aminen, besonders Ortho-Diaminen, unter Austritt von 2 Mol. H_2O.

Bei Gegenwart von Essigsäure verbindet sich vorzugsweise 1 Mol. Dextrose mit 1 Mol. Diamin, in neutraler Lösung dagegen treten 2 Mol. Dextrose und 1 Mol. Diamin in Action, z. B.:

$$C_6H_4(NH_2)_2 + C_6H_{12}O_6 = C_6H_4(NH)_2C_6H_{10}O_5 + H_2O + 2H$$
Dextroso-o-Diamidobenzol.

$$C_6H_4(NH_2)_2 + C_6H_{12}O_6 = C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_6H_{10}O_4 + 2H_2O + 2H$$
Anhydro-Dextroso-o-Diamidobenzol.

$$C_6H_4(NH_2)_2 + 2C_6H_{12}O_6 = C_6H_4 \cdot N_2 \cdot (C_6H_{12}O_5)_2 + 2H_2O$$
Di-Dextroso-o-Diamidobenzol.

(GRIESS und HARROW schreiben Gluco-o-Diamidobenzol und Digluco-o-Diamidobenzol.)

Dextroso-o-Diamidobenzol, $C_6H_4 \cdot (NH)_2 \cdot C_6H_{10}O_5$ (222), und Anhydro-Dextroso-o-Diamidobenzol, $C_6H_4N_2 \cdot C_6H_{10}O_4 + 2H_2O$. Entstehen gleichzeitig beim Zusammenbringen von Dextrose mit einer wässrigen Lösung von essigsaurem o-Diamidobenzol. Allmählich scheidet sich die Anhydro-Verbindung in Krusten ab, während die erstgenannte Verbindung nach dem Eindampfen auskrystallisirt.

Die Anhydroverbindung bildet schwer in kaltem Wasser lösliche Nadeln, welche FEHLING'sche Lösung reduciren, die erstgenannte Verbindung besteht aus löslicheren, weissen Blättchen, welche FEHLING'sche Lösung nicht reduciren, und sie bildet mit Mineralsäuren Salze.

Di-Dextroso-o-Diamidobenzol, $C_6H_4 \cdot N_2(C_6H_{12}O_5)_2 + 2H_2O$, scheidet sich beim Eindampfen wässriger Lösungen von 2 Mol. Dextrose und 1 Mol. o-Diamidobenzol zum Syrup und Behandeln mit Alkohol in Krystallen aus, es ist in Wasser löslich, in absolutem Alkohol und Aether fast unlöslich. Es schmeckt bitter, ist linksdrehend, Eisenchlorid färbt es gelbroth, es reducirt FEHLING'sche Lösung.

Analog ist Dextroso-m-p-Diamidotoluol, $C_7H_6(NH)_2 \cdot C_6H_{10}O_5$ (222), und Di-Dextroso-m-p-Diamidotoluol, $C_7H_6 \cdot N_2(C_6H_{12}O_5)_2$ (223), sie sind den oben beschriebenen Körpern sehr ähnlich.

Letzteres bildet feine, glänzende, bei gegen 160° schmelzende Nadeln. Säuren entziehen Diamidotoluol (223).

Dextroso-γ-Diamidobenzoesäure (222), $C_6H_3 \cdot COOH \cdot (NH)_2C_6H_{10}O_5$. Schwer in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Blätter. Bildet ein salzsaures Salz, ferner ein Baryumsalz. Die sauren sowie die alkoholischen Lösungen der Substanz drehen rechts. FEHLING'sche Lösung wird nicht reducirt.

F. Verbindungen mit Salzen.

Dextrose-Kochsalz $(C_6H_{12}O_6)_2NaCl + H_2O$, entsteht beim Verdunsten von Kochsalz enthaltendem diabetischem Harn (224) oder von mit Kochsalz versetzten Dextroselösungen und ist leicht in guten grossen Krystallen zu erhalten (225).

CALLOUD hatte sie entdeckt und zuerst für wasserfrei erklärt, dies ist nach PELIGOT, sowie ERDMANN und LEHMANN (226) nicht der Fall. Diese Verbindung dreht nach rechts, $\alpha_j = 47 \cdot 14°$, zeigt Birotation, besitzt also die optischen Eigenschaften der darin befindlichen Dextrose.

Es mögen auch noch andere derartige Verbindungen existiren (227, 228), so $C_6H_{12}O_6$, NaCl und $C_6H_{12}O_6$, 2 NaCl.

Dextrose-Bromnatrium $(C_6H_{12}O_6)_2NaBr$, bildet weisse, blätterige Krystalle (229).

Ueber Verbindungen von Dextrose mit Natriumbisulfit s. WACHTEL (230), mit Borax (231).

G. Verbindung mit Cyanwasserstoff.

Mit Blausäure liefert Dextrose nach KILIANI (232) ein Cyanhydrin, und dieses mit Baryt ein Baryumsalz, aus welchem das Lacton der Dextrose-Carbonsäure [s. auch SCHÜTZENBERGER (232a) und MAQUENNE (1102)], einer

Hexa-Hydroxy-Heptylsäure, $C_7H_8(OH)_6O_2$, als bei 145—148° schmelzende Krystalle, $C_7H_{12}O_7$, von $(\alpha)D = -55{\cdot}3°$, gewonnen wurde. Dies liefert mit Jod und Phosphor normale Heptylsäure, $C_7H_{14}O_2$, und das Lacton, $C_7H_{12}O_2$.

Hierdurch ist bewiesen, dass die Formel der Dextrose nicht weniger als 6 normal gebundene Kohlenstoffatome enthalten kann, und dass Dextrose keine sogen. Ketonformel besitzt, indem dann die durch Kohlenstoffanlagerung entstehende Heptylsäure nicht normale Structur besitzen könnte. Man hat also die Wahl zwischen einer sogen. Aldehydformel und einer Aethylenoxyd-Sauerstoff enthaltenden (s. o.).

Isocyanäthyl wirkt bei 100° auf Dextrose (1102). Mit Hydroxylamin hat keine greifbare Verbindung hergestellt werden können (1096).

Analytische Bestimmung der Dextrose.

a) Qualitative Bestimmung.

Um auf Dextrose zu prüfen, wendet man zuerst die auf pag. 17, 18 angegebenen allgemeinen Reactionen auf Glycosen an, welche die Dextrose insgesammt besitzt. Um specieller auf Dextrose zu prüfen, stellt man mit Phenylhydrazin das Phenyl-Glycosazon dar, wenn dies bei 204° schmilzt, sind ausser Lävulose die übrigen Glycosen ausgeschlossen, da deren Osazone andere Schmelzpunkte besitzen. Sehr gute Dienste leistet nach neuen Versuchen von Gans und Tollens (1103) die Herstellung von Zuckersäure, welche nach dem Verfahren von Sohst und Tollens (1103) mit Leichtigkeit herzustellen und als Silbersalz zu indentificiren ist, da Zuckersäure, soweit bis jetzt bekannt, nur aus Dextrose oder Dextrose liefernden Kohlenhydraten herzustellen ist.

Am sichersten ist die Abscheidung der Dextrose in Substanz durch Krystallisiren und die Prüfung auf Rechtsdrehung, sowie specifische Rotation $(\alpha)D = +52{\cdot}7°$ in 10proc. Lösung.

Wenn aber einmal bekannt ist, dass die an gewissen Stellen vorkommenden Glycosen nur Dextrose sind (dies wird im Harn meist angenommen. s. übrigens oben pag. 34), oder wenn es nur darauf ankommt, überhaupt eine Glycose zu entdecken, so sind die allgemeinen Reactionen der Glycosen am Platze, welche vielfach direkt als Traubenzucker-Reactionen bezeichnet werden, obgleich sie fast alle ebenso gut auch Lävulose, Galactose etc. anzeigen.

Glycose-Reactionen:

Nachdem in früheren Zeiten der Geschmack die Gegenwart von Zuckerarten angezeigt hatte, schloss man nachher aus dem Eintritt von Gährung auf die Gegenwart von »Trauben- und Fruchtzucker«, und auch jetzt noch ist angezeigt, der betreffenden Flüssigkeit etwas Hefe und eine durch Auskochen von Hefe mit Wasser und Filtriren gewonnenen Hefenährlösung zuzusetzen, um aus der eventuell sich zeigenden Gährung auf die Gegenwart einer Glycose zu schliessen.

Bequemer und expediter als die Gährungsprobe sind chemische Reactionen, von denen eine sehr grosse Zahl existirt; sie mögen folgendermaassen eingetheilt werden:

a) Gelbfärbung mit Natronlauge.

b) Auf Reduction beruhende Proben. Fehling'sche Probe, Wismuthprobe, Quecksilberprobe etc.

c) Sonstige Reactionen, hier in erster Linie die Phenylhydrazin-Probe.

Einzelbeschreibung.

a) Gelbfärbung mit Natronlauge. Dies Nichteintreten der Färbung beweist die Abwesenheit von Dextrose, das Eintreten kann durch Dextrose sowie alle Glycosen, ferner Milchzucker, Maltose bewirkt sein.

b) Reductionsmethoden.

Man wendet meist alkalische Lösungen oder Mischungen, welche Kupferoxyd, enthalten an:

Von Becquerel und Trommer (233) entdeckt und studirt ist diese Methode bis zum heutigen Tage fast die wichtigste aller Zuckerreactionen und von vielen Chemikern auf die verschiedenste Weise modificirt.

Entweder benutzt man nur Kali- oder Natronlauge und Kupfervitriollösung, von welcher man einige Tropfen der zu prüfenden Lösung zusetzt und das Gemenge gelinde und langsam erwärmt, oder aber man benutzt eine gemengte Lösung von Kupfervitriol und Alkali, welcher man, um die Ausfällung von Kupferhydroxyd zu verhindern, eine organische Substanz, und zwar nach dem Beispiele von v. Fehling (234) und Barreswill (235) Weinsäure, zugesetzt hat.

Bei Gegenwart von Dextrose (d. h. Glycose überhaupt) wird das aus dem Kupfervitriol gefällte Kupferhydroxyd in Lösung gehalten, falls passende Verhältnisse der Reagentien innegehalten sind. Die klare, blaue Flüssigkeit giebt dann beim Erwärmen, oder auch wohl bei längerem Stehen in der Kälte, eine zuerst gelbliche, dann gelbrothe, endlich schön rothe Abscheidung von Kupferoxydul, welche leichter im auffallenden als im durchfallenden Lichte zu sehen ist, und welche sich nach einiger Zeit roth zu Boden setzt und dort leicht entdeckt wird.

Zur Anstellung dieser sogen. »Zuckerreaction« benutzt man am bequemsten die sogleich zu beschreibende Fehling'sche Lösung, welche man in 2 Theilen vorräthig hat (236): man mischt im Probirrohre 2—3 Cbcm. blaue und 2—3 Cbcm. weisse Lösung mit 15—20 Cbcm. Wasser, kocht einmal auf, setzt 1—2 Cbcm. von der zu prüfenden, falls sie sauer ist, vorher neutralisirten Flüssigkeit hinzu und erwärmt auf der Flamme oder im Wasserbade auf 100°, worauf man absitzen lässt.

Die Reaction ist sehr empfindlich, nach Müller und Hagen (237) wird noch ein Gehalt von 0·00000833 Grm. Glycose in 1 Cbcm. (d. h. 8 Millionstel) angezeigt.

Obgleich diese Methode im Allgemeinen nichts zu wünschen lässt, sind doch noch andere Flüssigkeiten vorgeschlagen, welche theils keine organische Substanz, theils andere organische Stoffe als Weinsäure enthalten (z. B. Glycerin oder Mannit); in den ersteren hält der grössere Ueberschuss von Alkali des Kupferoxyd in Lösung. S. z. B. Vorschläge von Icery, Becquerel, Krantz u. A. (238). Soldaini's Reagens (239) ist eine Lösung von 15 Grm. Kupfercarbonat und 416 Grm. Kaliumbicarbonat in 1400 Cbcm. Wasser; es wird von Dextrose, Lävulose, Milchzucker, Gerbsäure, Ameisensäure, aber nicht von Rohrzucker und Dextrin reducirt.

Ferner haben Pavy (249) u. A. die Lösung des Kupferhydroxydes durch Zusatz von Ammonsalz (Salmiak) bewirkt.

Von normalem Harn wird, obgleich er nach neueren Untersuchungen (247a) geringe Mengen einer Glycose enthält, doch aus Fehling'scher Lösung kein Kupferoxydul ausgefällt, trotzdem stets beim Aufkochen der Mischung von Harn und wenig Fehling'scher Lösung die blaue Farbe in eine gelbe oder grünliche übergeht. Es beruht dies auf der Gegenwart von Substanzen wie Kreatinin,

welche das Kupferoxydul in Lösung halten. Nach MALY sowie SEEGEN kann man die Kupferoxydulabscheidung schon etwas besser hervorrufen, wenn man den Harn mittelst Blutkohle entfärbt und dann mit FEHLING'scher Lösung prüft, und mit Sicherheit kann man nach SEEGEN die Glycose finden, wenn man die abfiltrirte Kohle, welche zum Entfärben gedient hat, mit wenig Wasser auswäscht, und dies erste oder das zweite Waschwasser mit FEHLING'scher Lösung prüft. Die Kohle hat nämlich neben Farbstoff etc. die Glycose theilweise auf sich niedergeschlagen und giebt sie beim Auswaschen mit reinem Wasser allmählich wieder ab (248a).

Eine andere Methode, in normalem Harn Glycose nachzuweisen, beruht auf der Schwerlöslichkeit der Alkaliverbindungen der Glycosen in Alkohol, man versetzt also den mit viel Alkohol vermischten und filtrirten Harn mit alkoholischer Kalilauge und untersucht nach 24 Stunden den am Glase abgesetzten flüssigen Niederschlag (s. a. unten Zuckertitrirung) (211, 69).

Von säuerlichen Kupferlösungen möge die sogen. BARFOED'sche Lösung (241), d. h. eine Lösung von 1 Thl. neutralem Kupferacetat in 15 Thl. Wasser, welcher man auf 200 Cbcm., 5 Cbcm. 38proc. Essigsäure zugesetzt hat, genannt werden. Diese Lösung scheidet beim Erwärmen mit Dextrose etwas Kupferoxydul ab, während Milchzucker, Rohrzucker, Maltose, Dextrin bei kurzem Aufkochen keine Reaction geben sollen. (Ich habe mich mit diesem Reagens nicht recht befreunden können. TOLLENS). — MÄRCKER benutzt es mit Erfolg zur Unterscheidung von Dextrose und Maltose (s. u.).

Zum Nachweis von Dextrose (d. h. Glycose) benutzt man ebenfalls recht häufig das von BÖTTGER (242) eingeführte Wismuthverfahren. Zu diesem Zwecke erwärmt man die betreffende Flüssigkeit mit Natronlauge und etwas eingestreutem basisch salpetersauren Wismuth oder mit Natronlauge und frisch gefälltem Wismuthoxyd, worauf sich bei Vorhandensein von Dextrose ein graues bis schwarzes Reductionsprodukt des Wismuthoxydes zeigt. Es soll die Wismuth-Probe geringe Mengen Harnzucker besser anzeigen als die FEHLING'sche, weil bei letzterer das entstandene Kupferoxydul z. Thl. durch das Kreatinin etc. des Harnes in Lösung gehalten werden kann.

NYLANDER'sches Reagens. Nach dem Vorgange von ALMEN wendet NYLANDER (243) eine alkalische Wismuthlösung an:

2 Grm. Bismuth subnitr., 4 Grm. Seignettesalz, 100 Grm. 8proc. Natronlauge. 1 Thl. dieser Lösung mit 10 Thl. Harn gemischt, zeigt 0·05% Zucker durch Dunkelfärbung an.

BRÜCKE (244, 1117) wendet eine Lösung von gefälltem Wismuthnitrat in Jodkalium und Salzsäure an, welche er der Glycose haltenden Lösung zusetzt; von einem etwa entstandenen Niederschlag (Schwefelmetall u. s. w.) wird abfiltrirt, dann Alkali zugesetzt und gekocht.

Zum Nachweis von Glycosen kann man ferner die von KNAPP (245), von SACHSSE (246), PILLITZ (1107) u. A. hergestellten alkalischen Quecksilberlösungen anwenden, welche beim Erwärmen graue aber auch grüngelbe Niederschläge geben.

LÖWENTHAL (247) benutzt ein klares Gemisch von weinsaurem und kohlensaurem Natron mit Eisenchlorid, welches beim Kochen mit Glycosen dunkel wird und Niederschläge giebt.

Auch Silbernitrat mit Aetzkali und soviel Ammoniak, dass sich das Silberoxyd eben wieder löst (ammon-alkalische Silberlösung von TOLLENS)

ist hierzu brauchbar, indem sich bei Gegenwart von Dextrose ein Silberspiegel bildet (248). Goldchlorid und Alkali färben in sehr verdünnter Lösung violett.

Weiter kann man alkalisch gemachte Lösungen von Ferricyankalium, Indigo und Lakmus benutzen, von welchen die erstere sich grüngelb färbt, die zweite und dritte entfärbt werden (249).

Bei allen auf Reduction beruhenden Reactionen muss man stets bedenken, dass auch Stoffe, welche den Glycosen sehr fern stehen, wie Harnsäure, Phenylhydrazin etc. Reduction bewirken und Täuschung veranlassen können (200).

Rubner (200) hat das schon von Schmidt (200) benutzte Verhalten gegen Bleioxydhydrat oder Bleiessig mit Ammoniak zum Nachweis von Dextrose und Milchzucker im Harn empfohlen.

Man erhitzt hiernach die zu prüfende Flüssigkeit mit etwas Bleiessig oder auch Bleizucker und so viel Tropfen Ammoniak, dass eben eine Spur Niederschlag sich bildet. Ist Dextrose vorhanden, so färben sich Lösung und Niederschlag gelb, roth, braun, Milchzucker giebt die Reaction schwieriger oder etwas anders. Campani (250) hat vor längerer Zeit Bleiessig mit einer Spur essigsaurem Kupfer zum Nachweis von Glycosen empfohlen.

Pikrinsäure ferner wird beim Erwärmen in alkalischer Lösung durch Glycosen zu Pikraminsäure reducirt, also tritt bei Gegenwart von Dextrose blutrothe Färbung auf (251).

Von sonstigen Reactionen, welche zur Entdeckung von Dextrose (Glycosen) dienen, mögen folgende hier mitgetheilt werden.

a) Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung. Man verfährt wie oben angegeben, indem man womöglich die bezeichneten Verhältnisse, 1 Thl. Dextrose, 2 Thle. salzsaures Phenylhydrazin, 3 Thle. essigsaures Natron, 20 Thle. Wasser innehält und $\frac{1}{2}$—$\frac{3}{4}$ Stunden im Wasserbade erwärmt. Man sammelt den eventuell in der Hitze abgeschiedenen Niederschlag und prüft, ob sein Schmelzpunkt 204° ist (219, 220, 221). Sehr wichtige Reaction.

b) Diazobenzolsulfosäure in alkalischer Lösung (252). Man löst 1 Thl. krystallisirter Diazobenzolsulfosäure in 60 Thln. Wasser, setzt etwas Natron, die auf Glycose zu prüfende Substanz und ein Körnchen Natriumamalgam hinzu, worauf nach einigen Minuten Rothfärbung eintritt. Diese Reaction tritt mit vielen Aldehyden und Ketonen ein.

c) Eine ganze Reihe von aromatischen Alkoholen, so Phenol, α-Naphtol, Thynol, Resorcin etc. giebt nach Ihl (253) und Molisch (254) bei Gegenwart von conc. Schwefelsäure mit Glycosen, Kohlenhydraten oder Substanzen, welche durch Hydrolyse Kohlenhydrate abspalten, also auch mit Cellulose, Gummi, Glycosiden etc. röthliche oder blaue Reactionen.

Molisch lässt $\frac{1}{2}$—1 Thl. der auf Zucker zu prüfenden Flüssigkeiten mit 2 Tropfen einer 15—20proc. alkoholischen α-Naphtollösung und 1—2 Vol. conc. Schwefelsäure versetzen. Die momentan auftretende Färbung ist violett, Wasser fällt einen blauvioletten Niederschlag.

Nimmt man Thymol statt Naphtol, so ist die Färbung schön roth.

Nach Ihl (255) kann man auch conc. Salzsäure nehmen, muss dann aber erwärmen, falls man mit Dextrose zu thun hat.

Molisch hat diese Reactionen ebenfalls zum Nachweis von »Zucker« in normalem oder pathologischem Harn empfohlen; hiergegen erklärt sich Seegen (254a), welcher angiebt, dass die Reaction auch durch andere Stoffe, z. B. Eiweiss hervorgebracht wurde, ein Einwand, welchen Molisch bekämpft (254b).

b) Quantitative Bestimmung der Dextrose.

Falls erwiesen ist, dass von Glycosen nur Dextrose vorhanden ist, kann man ihre Menge durch Bestimmung des spec. Gewichts der Lösung, durch Bestimmung der Circular-Polarisation der Lösung, durch Bestimmung mit alkalischer Kupfer- oder Quecksilberlösung und endlich durch die Gährmethode ermitteln. Falls andere Glycosenvorhanden sind, werden sie durch diese Methoden ebenfalls angezeigt und als Dextrose mitbestimmt. Nur die Circular-Polarisation wirkt auf jede Glycose verschieden, letztere Methode versagt somit bei Gemengen von Glycosen, sind jedoch nur zwei Glycosen vorhanden, deren Natur man kennt, so kann man durch Ausführung von Polarisations- und einer anderen Bestimmung mittelst Combination der Zahlen die Menge der vorhandenen beiden Glycosen ermitteln, indem die Nichtpolarisationsmethode die Summe der Glycosen ergiebt. Ferner kann man das etwas verschiedene Verhalten der Glycosen gegenüber besonders den Quecksilbermethoden zu diesen Zwecken benutzen.

Von der grossen Litteratur über Zuckerbestimmungsmethoden kann hier nur wenig gebracht werden, und zwar nur das, was dem Verfasser als das wichtigste erscheint

a) Specifische Gewichtsmethode s. o. SALOMON's Tabelle.

b) Polarisationsmethode.

Zum Zweck der Polarisation, löst man die feste Dextrose in Wasser und lässt sie (um Birotation zu beseitigen) 24 Stunden stehen oder kocht sie auf, füllt zu einem bestimmten Volum auf, filtrirt und polarisirt im LAURENT'schen oder WILD'schen Apparat mit Natriumlicht.

Nach den oben erläuterten Principien und Formeln entspricht

$$1^\circ \text{ Drehung} = \frac{1\cdot 8961}{l} \text{ Grm.}$$

Dextrose in 100 Cbcm., und bei der gewöhnlich angewandten Länge des Beobachtungsrohres, 2 Dcm., ist 1° Drehung = 0·948 Grm. Dextrose in 100 Cbcm. (Die Rechnung, ist da $(\alpha)D$ in 10proc. Lösung = 52·74, folgende:

$$52\cdot 74 = \frac{1^\circ \times 100}{2 \times x}; \; x = \frac{1 \times 100}{52\cdot 7 \times 2} = 0\cdot 948 \text{ Grm.}).$$

Auf die mit der Concentration wechselnde spec. Drehung ist hier keine Rücksicht genommen.

Benutzt man einen SOLEIL-SCHEIBLER'schen Apparat oder einen SCHMIDT- und HAENSCH'schen Halbschattenapparat, so muss man, da die Skalentheile dieser Apparate 0·346 Mal weniger Drehung anzeigen als Winkelgrade, diese Zahlen mit 0·346 multipliciren, also ist 1° dieser Apparate $= \frac{0\cdot 656}{l}$ Grm. $C_6H_{12}O_6$ oder für das 2 Dcm. Rohr = 0·328 Grm Dextroseanhydrid in 100 Cbcm. Flüssigkeit.

Zur Umrechnung auf Hydrat muss man diese Zahlen um $\frac{1}{10}$ ihres Betrages vermehren.

Liegen höhere Concentrationen der Lösungen vor, so muss man die Veränderlichkeit der spec. Drehung berücksichtigen, und LANDOLT (255) giebt eine grosse, die betreffenden Rechnungen ersparende Tabelle.

Handelt es sich um Dextrosebestimmungen im Harn, so muss man bedenken, dass nicht immer ausschliesslich Dextrose vorhanden zu sein scheint, und dass es im allgemeinen sicherer sein wird, die Dextrose des Harns zugleich mit etwaigen anderen Glycosen mittelst FEHLING'scher Lösung (256) zu bestimmen.

So hat schon VENTZKE (256) einmal gefunden, dass entschieden gährungsfähiger zuckerhaltender Harn keine Drehung gezeigt hat. In der That sind im Harn zuweilen linksdrehende Stoffe (s. Glycuronsäure-Derivate) gefunden. SEEGEN (256a) hat einmal mit Sicherheit im Harn einer diabetischen Patientin Lävulose constatirt, ferner hat WORM-MÜLLER (257a) im Mittel durch Polarisation 0·35% Glycose weniger als durch Titriren gefunden. S. a. (292, 1107).

HOPPE-SEYLER hat Apparate nach SOLEIL'schem Principe construiren lassen, welche an ihrer Theilung direkt Procente Dextrose (Grm. Dextrose in 100 Cbcm.) ablesen lassen, falls der Harn in 100 Millim. langer Schicht eingelegt wird (258a).

c) Oxydationsmethoden.

α) Kupfermethoden.

TROMMER, dann BARRESWILL und FEHLING haben diese sehr viel angewandte Methode ausgearbeitet, und die von FEHLING angegebene Flüssigkeit ist, wenn auch vielfach in ihren Einzelbestandtheilen qualitativ und quantitativ modificirt, doch der Hauptsache nach heute unter dem Namen »FEHLING'sche Lösung« in allgemeinem Gebrauch.

FEHLING wandte 40 Grm. Kupfervitriol, 160 Grm. neutrales weinsaures Kali und 600—700 Cbcm. Natronlauge von 1·12 spec. Gew. an, wozu er soviel Wasser setzte, dass es 1154·4 Cbcm. wurden.

Diese unbequemen Verhältnisse sind von BÖDECKER (257) auf 1 Liter umgerechnet mit 24·65 Grm. Kupfervitriol, 173 Grm. Seignettesalz und 480 Cbcm. Natronlauge von 1·14 spec. Gew. Von den verschiedensten Seiten sind weiter eine Menge Vorschriften gegeben, von welchen RODEWALD und TOLLENS (258), sowie v. LIPPMANN (259) Zusammenstellungen gegeben haben, welche noch vermehrt werden könnten.

Ein grosser Nachtheil dieser sämmtlichen in Deutschland als »FEHLING'sche Lösung«, in Frankreich als »Liqueur de BARRESWILL« bezeichneten Flüssigkeiten ist die leichte Zersetzlichkeit derselben, sie geben ganz andere Resultate, wenn sie einige Tage oder gar Wochen gestanden haben, als wenn sie frisch bereitet sind, s. z. B. (260) und dies auch bei sorgsamster Aufbewahrung im Dunkeln und in der Kälte, so dass früher die erste Regel war, »frisch bereitete« Lösung anzuwenden. Dies ist durch die von STÄDELER und KRAUSE, GRÄGER, CLAUS, MÄRCKER (261), RODEWALD und TOLLENS, SOXHLET u. A. benutzte Art der Bewahrung der FEHLING'schen Lösung in 2 getrennten Theilen (236), welche erst unmittelbar vor dem Gebrauch gemischt werden, vermieden.

Solche heute allein anzuwendende Lösungen stelle man nach folgenden Vorschriften, welche sich auf 1 Liter gemengte »FEHLING'sche Lösung« beziehen, dar.

Autoren	Kupferlösung	Alkalische Tartratlösung
Nach RODEWALD und TOLLENS	34·639 g. zu 500 cc.	173 g. Seignettesalz, 60 g. Natriumhydroxyd } zu 500 cc.
Nach SOXHLET	34·639 g. Kupfervitriol zu 500 cc.	173 g. Seignettesalz 400 cc. Wasser 100 cc. Natronlauge, worin 51·6 NaOH
Nach ALLIHN	34·600 g. Kupfervitriol zu 500 cc.	173 g. Seignettesalz, 125 g. Kaliumhydroxyd } zu 500 cc.

Sie sind jedoch, weil nicht gleich zusammengesetzt, auch nicht ganz gleichwerthig, und man muss, wenn man eine der unten näher angegebenen Tabellen

Digitized by Google

benutzen und ganz genaue Resultate erhalten will, die von dem betreffenden Autor benutzte FEHLING'sche Lösung anwenden.

FEHLING hatte gefunden, dass gerade 5 Milligrm. Dextrose im Stande sind, sämmtliches in 1 Cbcm. »FEHLING'sche Lösung« enthaltenes Kupfer als Kupferoxydul auszufällen, sodass die über dem rothen Niederschlage stehende Lösung nicht mehr bläulich ist (eher etwas gelblich) und kein Kupfer mehr enthält. Verschiedenen Chemikern war jedoch aufgefallen, dass unter etwas veränderten Bedingungen des Kochens, der Verdünnung, des Zusatzes der Zuckerlösungen etc., zuweilen mehr, zuweilen weniger als 5 Milligrm. Dextrose durch 1 Cbcm. FEHLING'sche Lösung angezeigt werden, so dass z. B. beim analogen Bestimmen von Milchzucker (263) empfohlen war, die betreffende Lösung auf bekannte Mengen Milchzucker erst titrirend einzustellen, und so dass ferner die »gewichtsanalytische Zuckerbestimmung« (s. u.) aufkam.

Meistens wurde jedoch nach alter Annahme fortgearbeitet, bis SOXHLET (236) die Verhältnisse eindringlich beleuchtete und die Bedingungen, unter welchen man arbeiten muss, feststellte. Es kommt auf bestimmte Verdünnung, auf die Art des Kochens und die Art des Zusatzes der Dextroselösung zur FEHLING'schen Lösung von bestimmtem Gehalt an Wasser an, und, je nach der Art des Arbeitens, sind 4·5 bis 6 Milligrm. Dextrose zur Zersetzung von 1 Cbcm. FEHLING'scher Lösung erforderlich.

Um stets dasselbe, also ein verlässliches Resultat zu erhalten, muss man genau nach SOXHLET's Vorschriften (welche übrigens mehr oder weniger von besonnenen Analytikern auch schon früher befolgt wurden) arbeiten.

Zuerst führt man eine Titrirung zur annähernden Ermittlung der Concentration der Dextroselösung aus, indem man 10 Cbcm. FEHLING'sche Lösung (5 Cbcm. blaue Kupferlösung, 5 Cbcm. weisse alkalische Lösung) in einer Porcellanschale mit 30 Cbcm. Wasser vermischt zum Kochen bringt und die Dextroselösung auf früher übliche Weise so lange einfliessen lässt, bis die blaue Farbe nach 2 Minuten langem Kochen verschwunden, und die über dem rothen Niederschlage sich absetzende Lösung möglichst farblos ist. Die verbrauchten Cbcm. Dextroselösung enthalten dann ca. $10 \times 5 = 50$ Milligrm. Dextrose.

Nun verdünnt man, wenn nöthig die Zuckerlösung, bis sie höchstens 1 § Dextrose (am besten $\frac{1}{2}$—1 §) enthält, und führt die Bestimmung weiter, indem man nach SOXHLET in einer tiefen Schale oder einem ERLENMEYER'schen Kochkolben 100 Cbcm. FEHLING'scher Lösung (50 Cbcm. blaue, 50 Cbcm. weisse Flüssigkeit) und soviel Dextroselösung, wie nach dem Resultate der Untersuchungen erforderlich, also 50—100 Cbcm., erhitzt, 2 Minuten kochen lässt und die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit auf Kupfergehalt prüft. Zu diesem Zwecke giesst man, falls die Farbe im Zweifel lässt, etwas der Flüssigkeit auf ein vorher angefeuchtetes Filter, sodass ein Theil der Flüssigkeit schnell durchläuft, entfernt das Filter sofort (um Auflösen und Durchlaufen von Kupferoxydul zu vermeiden) und versetzt das Filtrat nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit Ferrocyankalium, welches deutlich Röthung hervorbringt, falls noch Kupfer vorhanden, also Dextrose nicht genügend war. Andererseits kann, wenn kein Kupfer nachzuweisen ist, Dextrose im Ueberschuss vorhanden sein.

Man wiederholt nun den Versuch, indem man je nach dem Resultat des ersten Versuches etwas mehr oder etwas weniger Dextroselösung anwendet, und wird jetzt der Wahrheit schon näher kommen, ein dritter oder vierter Versuch mit nur um 0·1 Cbcm. differirenden Mengen der Dextroselösungen wird die definitive Zahl für die erforderliche Menge der Zuckerlösung liefern.

Unter diesen Umständen (also unverdünnte FEHLING'sche Lösung gegen 1½ proc. Dextroselösung und 2 Minuten langes Kochen) zeigt nach SOXHLET 1 Cbcm. FEHLING'scher Lösung 4·753 Milligrm. Dextrose, 100 Cbcm. also 0·4753 Grm. Dextrose an, welche in den verbrauchten Dextroselösungen enthalten sind (s. Tabelle, pag. 58).

Hat man nicht mit Dextrose zu thun, sondern mit Flüssigkeiten, in welchen Lävulose, Invertzucker, Galactose enthalten ist, so muss man nicht die eben genannte Zahl, sondern die für die genannten Glycosen vermittelten (s. d.) anwenden. Weiss man nicht, welche Glycose vorhanden ist, wie es bei Untersuchung von Pflanzenstoffen häufig vorkommt, so nimmt man irgend eine Durchschnittszahl, etwa diejenige des Invertzuckers oder auch die alte Zahl 5 Milligrm. Glycose = 1 Cbcm. FEHLING'sche Lösung.

Ich befolge im Allgemeinen die SOXHLET'sche Art des Arbeitens, nur nehme ich gewöhnlich geringere Mengen FEHLING'scher Lösung, nämlich 50 Cbcm. (25 Cbcm. blaue, 25 Cbcm. weisse Lösung) und führe die Operationen auf die Weise aus, dass ich zu diesen 50 Cbcm. aus der Bürette das erste Mal etwas der dextrosehaltigen Flüssigkeit zusetze, koche und mit erneuertem Zusetzen und Kochen fortfahre, bis die Flüssigkeit kaum mehr blau ist; dann filtrire und probire ich mit Ferrocyankalium, setze dann etwas mehr Dextroselösung zu derselben kochenden Flüssigkeit und probire wieder, bis genug Dextrose verbraucht ist, die Cbcm.-Zahl dieser ersten Titrirung lasse ich bei der zweiten Titrirung bis auf 0·3 Cbcm. von vornherein zulaufen und titrire wieder unter 2—3maligem Abfiltriren und Probiren aus, und erlange so bei der dritten Titrirung meist das definitive Resultat.

Dies Probiren der Lösungen reducirender Zuckerarten mit successiv vermehrter Kupferflüssigkeit, bis man das richtige Verhältniss trifft, kann man auch so modificiren, wie es u. a. REISCHAUER und KRUIS (265) gethan haben, indem man 5 Cbcm. der Zuckerlösung in einer Reihe von Probegläsern nebeneinander mit gradatim gesteigerten Mengen FEHLING'scher Lösung versetzt, sämmtliche Gläser gleichzeitig erwärmt und beobachtet, in welchem Glase die Abscheidung allen Kupfers ohne Ueberschuss an Dextrose (oder von anderem reducirendem Zucker) gerade vor sich gegangen ist.

Um eine bessere Klärung der Flüssigkeit und Abscheidung des Kupferoxyduls zu bewirken, ist empfohlen worden, gegen Ende der Titrirung einen oder einige Tropfen schwefelsaurer Thonerde (265a), Chlorzinklösung (266) oder Chlorcalciumlösung (267) der kochenden Flüssigkeit zuzusetzen.

Zur Prüfung auf Kupfer in den Filtraten von Kupferoxydul kann man sich anderer Reagentien bedienen, wie Schwefelammonium, Guajactinktur mit Zusätzen, doch, wie mir scheint, ohne besonderen Vortheil von der obigen Methode. Um die Mühe der wiederholten Filtrationen zu vermeiden, hat BASWITZ (268) empfohlen, einen Tropfen der rothgetrübten Flüssigkeit auf eine Lage doppeltes Filtrirpapier zu bringen, dann das obere Papier mit dem Kupferoxydul zu entfernen, und die in das untere Papier gedrungene filtrirte Flüssigkeit mit einem Tropfen Blutlaugensalz zu betupfen, ein Verfahren, welches zwar sehr bequem, aber wenig empfindlich ist. WICKE (269) prüft einen Tropfen der überstehenden Lösung mit Chlorsilber am Eisendraht, ob die Löthrohrflamme durch Grünfärbung Kupfer anzeigt.

Wenn man mit reinen Dextroselösungen zu thun hat, ist die Beendigung der Reaction stets scharf sichtbar, anders ist es zuweilen mit unreinen vegetabilischen oder animalischen Flüssigkeiten, indem sich in einzelnen Fällen das Kupferoxydul

nicht absetzt, lehmartige Trübung veranlassend suspendirt bleibt, und klare Filtrate zum Reagiren nicht zu erhalten sind. In diesen Fällen hilft man sich, indem man die zu prüfenden Flüssigkeiten einer Vorreinigung durch Aufkochen, Ausfällen mit essigsaurem Blei oder auch wohl mit Alkohol, Auffüllen auf bestimmtes Volum, Filtriren, unterwirft und erst dann (nach Verjagung des zugesetzten Alkohols oder auch nach Ausfällung des überschüssig zugesetzten Bleisalzes mit schwefelsaurem Natron) die Titrirung ausführt.

Ist wie im Harn die Glycose (Dextrose) mit vielen anderen Stoffen vermengt, oder wie im normalen Harn nur in sehr geringer Menge vorhanden, so kann man sie durch Zusatz von 3—4 Vol. starkem Alkohol und etwas Kali als Dextrose-Kali ausfällen, welches sich der Gefässwand anhängt, durch Decantiren von anderem befreit und darauf mit FEHLING'scher Lösung geprüft wird. Oder man fällt erst mit essigsaurem Blei und Bleiessig andere Stoffe aus, welche abfiltrirt werden, und erhält auf Zusatz von Ammoniak zum Filtrat einen Bleiniederschlag, welcher die Dextrose enthält, und aus welchem letztere mit Schwefelwasserstoff isolirt werden kann (270, 69).

Gewichtsanalytische Bestimmung der Dextrose.

Wenn man einzelne Zuckerbestimmungen zu machen hat, ist das eben beschriebene Verfahren sehr empfehlenswerth, wenn man jedoch viele derartige Bestimmungen gleichzeitig auszuführen hat, kommt man mit dem sogen. gewichtsanalytischen Verfahren rascher zum Ziel. Das in seinen Anfängen von SCHEIBLER u. A. schon vor längerer Zeit empfohlene Verfahren ist von SOXHLET (236), MÄRCKER (261), RODEWALD und TOLLENS (236) und ALLIHN (262) in neuerer Zeit zur möglichsten Genauigkeit ausgebildet worden, es ist bei demselben zu bedenken, dass Dextroselösungen mit überschüssiger FEHLING'scher Lösung erhitzt, nicht die dem oben angegebenen Verhältniss entsprechende Menge Kupferoxydul, sondern mehr und zwar je nach dem vorhandenen Ueberschuss an FEHLING'scher Lösung verschiedene Mengen reduciren, dass aber bei gleichgehaltenen sonstigen Umständen diese Mengen Kupferoxydul stets gleich bleiben, sodass die ermittelten Mengen Kupferoxydul ein Maass für die vorhandene Dextrose sind. Da Kupferoxydul ein veränderlicher, nicht gut zur Wägung geeigneter Körper ist, so verwandelt man ihn vor der Wägung in Kupferoxyd oder besser Kupfer um und wägt dieses.

Experimentell sind von MÄRCKER sowie besonders von ALLIHN die dem erhaltenen Kupfer entsprechenden Dextrosemengen ermittelt, und Formeln sowie Tabellen zu praktischer Benutzung hierauf gegründet. Zur Ausführung dieser Methode muss man wieder genau die Einzelvorschriften der Autoren mit allen Nebenumständen verfolgen. ALLIHN wendet seine oben angegebene »FEHLING'sche Lösung an.

Je 30 Cbcm. der blauen und der weissen Lösung (also 60 Cbcm. FEHLING'sche Lösung) und 30 Cbcm. Wasser werden in einem Becherglase aufgekocht und mit 25 Cbcm. der zu analysirenden Dextroselösung, deren Zusammensetzung nahe 1 proc. sein muss, noch einmal aufgekocht, dann wird mittelst eines von SOXHLET empfohlenen Asbestfilters (271) und der Saugpumpe das ausgefällte Kupferoxydul rasch abfiltrirt (s. Fig. 159), mit heissem Wasser, dann Alkohol und Aether möglichst schnell ausgewaschen.

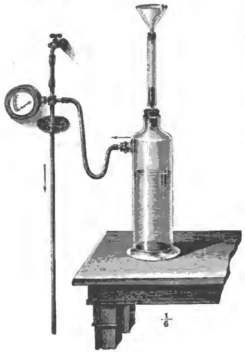
Das Asbestrohr sammt dem Kupferoxydul wird dann (vorher getrocknet oder auch nicht), während man Wasserstoff durchleitet, auf kleiner Flamme erhitzt,

sodass das Kupferoxydul zu Kupfer reducirt wird. Schliesslich lässt man das Asbestrohr mit dem Kupfer in einem Cylinder über Schwefelsäure erkalten und ermittelt die Gewichtszunahme.

Statt das Kupferoxydul zu Kupfer zu reduciren, hat man es früher wohl auch durch Glühen mit Salpetersäure in Oxyd umgewandelt, oder aber es durch volumetrische Analyse bestimmt (272). Alle diese Verfahren sind durch obige Methode überholt.

Aus Allihn's Tabelle mögen folgende Zahlen mitgetheilt werden (273).

Gefunden Milligrm. Kupfer	Entsprechend Milligrm. Dextrose
10	6·1
25	13·5
50	25·9
75	38·3
100	50·9
125	63·7
150	76·5
175	89·5
200	102·6
225	115.9
250	129·2
275	142·8
300	156·5
325	170·3
350	184·3
375	198·6
400	212·9
425	227·5
450	242·2



(Ch. 159.)

Asbestfiltrir-Rohr auf doppelt tubulirter Flasche nebst Körting'scher Wasserstrahl-Luftpumpe. (Um Springen des Glases durch die heisse Flüssigkeit zu vermeiden, nimmt man als Vorlage besser einen Kolben mit doppelt durchbohrtem Stopfen.)

Es ergiebt sich hieraus, dass 1 Grm. Dextrose nach den obigen Bedingungen je 1·8—1·95 Grm. Kupfer in Gestalt von Kupferoxydul niederschlägt.

β-Quecksilbermethoden.

Statt Kupferoxyd, dessen Fällung durch Weinsäure verhindert wird, kann auch Quecksilberoxyd, dessen Fällung durch Alkali mittelst Cyan- oder Jodkalium verhindert wird, zur Bestimmung der Glycosen dienen, indem dasselbe zu Quecksilbermetall reducirt wird, und umsomehr Quecksilberoxyd reducirt wird, je mehr Dextrose vorhanden ist. Zu gemessenen Mengen Quecksilberlösung ist also um so mehr Glycoselösung erforderlich, je verdünnter letztere ist.

Knapp (245) hat zuerst eine Lösung empfohlen, welche auf 1 Liter 10 Grm. Cyanquecksilber und 100 Cbcm. Natronlauge von 1·145 spec. Gew. enthält, und von welcher 40 Cbcm. 0·1 Grm. Dextrose anzeigen sollen. Sachsse (246) lässt zu

1 Liter Flüssigkeit 18 Grm. Quecksilberjodid,
25 „ Jodkalium,
50 „ Aetzkali

nehmen und giebt an, dass 40 Cbcm. = 0·1501 Grm. Dextrose entsprechen.

Digitized by Google

KNAPP und SACHSSE reagiren auf vollständige Ausfällung des Quecksilbers, ersterer mit Schwefelammonium, letzterer mit alkalischer Zinnchlorürlösung.

Wie bei der Kupfermethode, muss auch bei der Quecksilbermethode sorgfältigst auf genau stets wiederkehrende Versuchsbedingungen geachtet werden, indem sonst recht unrichtige Resultate erlangt werden können. Wie bei jenen sind auch hier von verschiedenen Seiten Vorschläge gemacht worden, welche wir hier übergehen müssen (272), indem wir uns begnügen, darauf hinzuweisen, dass auch bei den Quecksilbermethoden die Zahlen für die verschiedenen Glycosen verschiedene sind, und indem wir die von SOXHLET (274) bei Prüfung der Methoden von KNAPP und SACHSSE gefundenen Zahlen für Dextrose in 1proc. Lösung anführen (s. a. die am Ende des Artikels folgende Uebersicht):

100 Cbcm. KNAPP'scher Lösung = 0·201 Grm. Dextrose,
100 Cbcm. SACHSSE'sche Lösung = 0·3305 Grm. Dextrose.

γ) Silbermethoden. Auch mit ammoniakalischer Silberlösung ist nach meinen Erfahrungen (184) je nach der Menge der vorhandenen Materialien das Verhältniss zwischen Dextrose und reducirtem Silber nicht gleichbleibend.

δ) Ferricyankalium-Methode mit Kali oder Baryt, eine von GENTELE herrührende, von STAHLSCHMIDT (275), STAMMER (276), SOSTMANN (277) modificirte und verbesserte Methode.

Bei sämmtlichen, auf Reduction beruhenden Methoden ist nun weiter zu bedenken, dass die von SOXHLET u. A. angegebenen Zahlen für 1 Cbcm. FEHLING'scher oder SACHSSE'scher Lösung etc. nur dann zutreffen, wenn nicht nur andere Glycosen abwesend, sondern auch überhaupt keine anderen Kohlenhydrate gegenwärtig sind, denn auch Kohlenhydrate, welche für sich nicht reducirend auf die genannten Lösungen wirken, äussern dann Reductionskraft, d. h. vermehren die Menge des abgeschiedenen Kupferoxydules. Dies ist z. B. der Fall bei Gemischen von Glycosen mit Rohrzucker und manchen für sich nicht reducirenden Dextrinen, und kommt besonders dann in Frage, wenn man »gewichtsanalytisch« das Kupferoxydul bestimmt, d. h. die Zucker haltende Flüssigkeit mit überschüssiger FEHLING'scher Lösung erwärmt; besonders bei Bestimmung eines Invertzuckergehaltes im Rohzucker ist dies zu beachten (s. das.).

ε) Gährungsmethode.

Man kann wie alle Glycosen auch Dextrose bestimmen, indem man bestimmte Mengen der betreffenden Flüssigkeiten abmisst, mit Hefe und Hefenährlösung versetzt, bei 20—30° C. einige Tage stehen lässt und darauf die Gährprodukte, Alkohol und Kohlensäure, ihrer Menge nach bestimmt.

Man führt die Operation entweder in oben geschlossenen Röhren oder Glocken über Quecksilber oder aber in Kölbchen mit Ableitungsrohr, woran sich ein Chlorcalciumrohr und darauf ein Kohlensäureabsorptionsapparat schliesst, aus, bei der erstgenannten Methode wendet man geringere Mengen, bei der zweitgenannten etwas grössere Mengen Material an.

In der Röhre über Quecksilber sammelt sich die entstandene Kohlensäure an und wird gemessen, zugleich muss man auf die in der Gährflüssigkeit bleibende Kohlensäure Rücksicht nehmen (s. u.). Aus dem Gährkölbchen entweicht die Kohlensäure durch das Chlorcalciumrohr, und Gewichtsverlust des Kölbchens oder Zunahme des Kohlensäureabsorptionsapparates soll die Menge der Kohlensäure anzeigen. In der Gährflüssigkeit bleibt der entstandene Alkohol, welcher abdestillirt und mit Hülfe von alkoholome-

Digitized by Google

trischen Tabellen (am besten den von HEHNER gegebenen) im Destillat bestimmt wird (278).

Hier ist zu bemerken, dass man selten die theoretische Menge an Alkohol oder Kohlensäure erlangt, indem häufig die Gährung nicht regelmässig verläuft, und auch, wie besonders PASTEUR gefunden, bei gut geleiteter Gährung stets Nebenprodukte, wie Bernsteinsäure und Glycerin entstehen (s. Handwörterbuch, 4. Bd, pag. 215).

Nach meinen Erfahrungen (279) ist es besser, den Alkohol als die Kohlensäure zu bestimmen, indem man so leichter richtige Resultate erlangen wird als bei der Kohlensäurebestimmung, weil bei letzterer leicht nicht unbedeutende Mengen Kohlensäure in der Flüssigkeit absorbirt bleiben.

Nach PASTEUR entspricht 0·4665 Grm. Co_2 1 Grm. Dextrose, nach DRAGENDORFF (280) sind 100 Thle. $CO_2 = 204·54$ Thle. Dextrose.

51·11 Thle. Alkohol (factisch 45—50 Thle.) entsprechen 100 Thln. vorhanden gewesener Dextrose.

Ich bringe zu Gährversuchen 50—100 Cbcm. der zu prüfenden Zuckerlösung, 2—3 Cbcm. frischen, einmal ausgewaschenen Hefebrei, und, wenn die Zuckerlösung nicht ein Fruchtsaft oder dergl. ist, welches schon genügende Hefenahrung enthält, 40 Cbcm. einer Abkochung von 20 Grm. Hefebrei und 50 Cbcm. Wasser hinzu.

Jedenfalls liefert die Gährmethode meistens nur annähernde Resultate.

Bei Anwendung der Gährmethode ist zu bedenken, dass nicht nur alle Glycosen sich hierbei genau wie Dextrose verhalten, sondern dass auch verschiedene Di- oder Poly-Saccharide mit Hefe zu Glycosen zerfallen, welche dann ihrerseits gähren. So gähren z. B. Rohrzucker sowie Raffinose und Maltose wenig langsamer als Dextrose, und unter Umständen nimmt auch das Dextrin an der Gährung Theil.

Zur Bestimmung von Dextrose (oder vielmehr Glycose im Allgemeinen) neben Rohrzucker durch Gährung soll man nach GAYON (281) statt Hefe *Mucor circinelloïdes* anwenden, weil dieser Pilz nach GAYON nur Glycosen, dagegen nicht den Rohrzucker vergährt.

2. Lävulose.

Fruchtzucker, Linksfruchtzucker, Schleimzucker, Syrupzucker, Chylariose (SOUBEYRAN) Mannitose?.

Wie oben angegeben ist in dem Zucker der süssen Früchte, sowie mancher anderer Pflanzenorgane, wie der Stengel, der Blätter, der Wurzeln, Knollen, ferner im Honig und besonders in dem durch Erwärmen von Rohrzucker mit Säuren oder Fermenten entstehenden sogen. Invertzucker (s. d.) neben Dextrose stets eine andere Glycose vorhanden, welche beim Erstarren der eingedampften Pflanzensäfte, des Invertzuckers oder des Honigs flüssig bleibt und durch Abpressen als Syrup von der auskrystallisirten Dextrose getrennt werden kann, übrigens natürlich stets noch viel Dextrose oder andere Zuckerarten gelöst enthält. Es ist dies die isomere, wegen ihrer starken Linksdrehung jetzt Lävulose, früher Frucht- oder Schleimzucker genannte Glycose. Wie die Dextrose aus Stärke und anderen Kohlenhydraten unter Wasseraufnahme entsteht, so bildet sich Lävulose aus verschiedenen Kohlenhydraten höherer Ordnung bei Behandlung mit Säuren, Fermenten oder auch heissem Wasser.

Ausser dem Rohrzucker ist hier besonders das Inulin (282, 282a) zu nennen, welches beim Erwärmen mit Säure nur Lävulose zu liefern scheint.

Raffinose (283), neben Galactose und vielleicht einer dritten Glycose.

Lävulan (284), ein von v. Lippmann beschriebenes Gummi aus Rübenzucker-Melasse. Da beim Behandeln mit Salpetersäure auch Schleimsäure entsteht, muss ebenfalls Galactose vorhanden sein (Tollens).

Triticin (285), Gummi aus der Queckenwurzel.

Scillin (286).

Sinistrin (287), amorphe Kohlenhydrate aus der Meerzwiebel.

Lävulin (288) oder Synanthrose }
Inuloïd (289). } aus Topinamburknollen.

Lävulin aus Roggen (290).

Irisin aus *Iris pseud-acorus* (291).

Wie Dextrose, mag auch Lävulose häufig genug in dem Glycosen-Gemenge, welches bei der Hydrolyse anderer Kohlenhydrate oder von Glycosiden entsteht, enthalten sein.

In gewissen, besonders gallenhaltigen Urinen kommt nach Cotton (292) Lävulose vor, d. h. Linksdrehung, ob dies wirklich durch Lävulose oder aber durch andere linksdrehende Stoffe, z. B. die von Külz und v. Mering studirten Säuren, verursacht ist, ist nicht untersucht (s. o.).

Aus Mannit entsteht durch Oxydation mit Platinmohr, übermangansaurem Kalium sowie elektrolytischem Sauerstoff eine flüssige, linksdrehende Glycose, welche Gorup-Besanez Mannitose (292, 293) nannte.

Nach den Untersuchungen von Dafert (294) und von E. Fischer (295, 37) ist die Hauptsache Lävulose, neben dieser ist eine Verbindung vorhanden, welche mit Phenylhydrazin ein bei 188° schmelzendes Derivat, $C_{12}H_{22}N_2O_5$, liefert und welche einstweilen Isomannitose genannt werden möge. Auch Hecht und Iwig erhielten ein krystallisirendes Produkt (293a).

Mannitose oder Lävulose, d. h. linksdrehende oder auch inactive, reducirende Syrupe entstehen ferner bei gewissen Gährungen des Mannits (296) und weiter durch die Wirkung von *Bacterium aceti* und *Bact. xylinum* (296a).

Berthelot giebt übrigens an, dass die von ihm bei obigen Gährungen erhaltene Glycose Schleimsäure gebildet hat.

Zur Darstellung der Lävulose benutzt man Inulin oder Invertzucker.

a) Inulin wird mit sehr verdünnter Schwefelsäure [Bouchardat sowie Jungfleisch und Lefranc (297)] erwärmt und nach dem Entfernen der Säure durch die geeigneten Basen und nach dem Behandeln mit Kohle bei möglichst niedriger Temperatur eingedampft, oder Inulin wird mit Wasser in verschlossenen Flaschen 120 Stunden (298) oder aber nur 15 oder 24 Stunden (299) im Wasserbade erhitzt und die so resultirende gelbliche Lösung nach dem Entfärben mit Kohle eingedunstet.

Der auf diese Weise erhaltene Syrup muss dann krystallisirt werden, dies findet nach Jungfleisch u. Lefranc (297) statt, wenn man mit kaltem absolutem Alkohol unter mehrfachem Abgiessen digerirt; auf diese Weise werden das noch in dem Syrup befindliche Wasser, sowie sonstige Verunreinigungen und besonders die Condensationsprodukte, welche sich durch die Säure oder beim Abdampfen gebildet haben, entfernt, allmählich scheiden sich Nädelchen ab, und nach und nach erstarrt die Masse zu einem Krystallbrei.

b) Aus Invertzucker stellt man nach Dubrunfaut Lävulose dar, indem man Kalklävulosat bildet, welches im Gegensatze zum Kalkdextrosat in der Kälte schwer in Wasser löslich ist.

Dubrunfaut (328) lässt eine Lösung von 10 Grm. Invertzucker (s. d.) in 100 Cbcm. Wasser in Eiswasser kühlen und 6 Grm. höchst fein gepulvertes Kalkhydrat einrühren, welches sich erst auflöst, worauf die ganze Masse krystallinisch erstarrt. Man presst das ausgeschiedene Kalk-

lävulosat ab, rührt es mit Wasser an, zersetzt mit Kohlensäure, Oxal- oder Schwefelsäure, filtrirt, entfärbt mit Kohle und dampft ein. GIRARD (301) giebt specielle Vorschriften, von denen wir hervorheben, dass er den Presskuchen von Kalklävulosat mehrfach mit Wasser wieder anrühren und pressen lässt, um die Dextrose besser zu entfernen, und dass er zur Concentrirung der Lävuloselösung aus letzterer das Wasser durch Ausfrieren entfernt. Aus dem erhaltenen Lävulosesyrup kann man dann nach JUNGFLEISCH und LEFRANC Krystalle erhalten (297).

Bei Darstellung der Lävulose und Trennung derselben von anderen Glycosen kann man ferner die Eigenschaft derselben, sich in der Wärme nicht unbedeutend in einem Gemenge von absolutem Alkohol und Aether zu lösen, benutzen, was bei anderen Glycosen weniger der Fall ist, doch ist die Trennung schwierig (302).

Reine Lävulose krystallisirt in kugelig angeordneten, bis 10 Millim. langen Nadeln der Zuzammensetzung $C_6H_{12}O_6$, sie schmilzt bei 95° und verliert bei 100° allmählich Wasser, indem nicht krystallisirbare, leicht zerfliessliche Stoffe entstehen; noch Alkohol haltend, zerfliesst sie an der Luft, völlig von Alkohol befreit, ist sie wenig zerfliesslich (297).

In kaltem absolutem Alkohol ist sie fast unlöslich, beim Kochen mit absolutem Alkohol und Aether löst sie sich dagegen erheblich und fällt beim Erkalten nicht sofort heraus.

Bei 100° verliert sie Wasser unter Bildung von Condensationsprodukten, welche sehr viel stärker als Lävulose drehen s. a. (303).

Specifische Drehung der Lävulose.

Ueber die specifische Drehung der Lävulose ist viel gearbeitet worden. Für nicht krystallisirte Lävulose galt lange Zeit der von DUBRUNFAUT angegebene Werth $\alpha j = -106$ bei 14° C., was annähernd $(\alpha)D = -92{\cdot}9°$ entsprechen wird, aus DUBRUNFAUT's Angabe, dass Lävulose $\frac{5}{4}$ mal stärker dreht als das angewandte Inulin findet man durch Combination mit der von LESCOEUR und MORELLE für Inulin angegebenen specifischen Drehung $(\alpha)D = 36{\cdot}44°$ für Lävulose $-81{\cdot}99°$ (304). KILIANI fand (282) $(\alpha)D = -92-93°$ bei $c = 1-4\frac{8}{8}$, KRUSEMAN, DRAGENDORFF, JODIN fanden andere Zahlen u. s. w. Nach den neuen Untersuchungen von HERZFELD, BÖRNSTEIN und WINTER (309, 310) ist $(\alpha)D$ der krystallisirten Lävulose in 20proc. Lösung bei 20° C. $= -71{\cdot}4°$. ROTONDI und ZECHINI (1104) endlich fanden wieder ca. 100°.

Aus der Drehung des Invertzuckers (305) berechnet man für Lävulose wieder andere Zahlen, so kommt man für 0° C. auf $(\alpha)D = -108{\cdot}5°$, für 20° auf $(\alpha)D = -95{\cdot}7°$, eine Zahl, welche sich den von DRAGENDORFF und von KILIANI gefundenen nähert.

Im Gegensatz zu den anderen Glycosen besitzt Lävulose eine mit der Temperatur stark veränderliche specifische Drehung. Mit steigender Temperatur nimmt die Drehung bedeutend ab, nach DUBRUNFAUT fällt sie von $\alpha j = -106°$ bei 14° C. auf $-53°$ bei 90° (306).

Mit Chlor und Silberoxyd erhielten HLASIWETZ und HABERMANN (307) Glycolsäure, ferner erhielt mit Brom und Silberoxyd, sowie mit Silberoxyd allein, KILIANI (308) dieselbe Säure, HERZFELD und BÖRNSTEIN (309) und WINTER (410) erhielten mit Brom und Bleioxyd und ebenso mit Quecksilberoxyd und Barytwasser aus Lävulose als Oxydationsprodukt Trioxybuttersäure, $C_4H_8O_4$, welche vielleicht identisch mit der aus Erythrit erhaltenen Erythroglucinsäure (s. Handwörterbuch I, pag. 482) von LAMPARTER und von SELL ist. Dieselbe Säure erhielt HÖNIG (311).

Mit Salpetersäure glaubte V. ROSE aus Lävulose (d. h. Inulin, welches in Lävulose alsbald übergeht) Apfelsäure erhalten zu haben, neben Oxal- und Essig-

säure. Nach DRAGENDORFF (311a) entsteht viel Oxalsäure, wenig Zuckersäure, nach HORNEMANN (312a) entsteht Traubensäure, nach KILIANI (282) Traubensäure, Glycolsäure, Ameisensäure, Oxalsäure, dagegen weder Zuckersäure, noch Weinsäure, Apfelsäure, Essigsäure.

Mit nascirendem Wasserstoff geht Lävulose wie die Dextrose in Mannit über und zwar, wie besonders SCHEIBLER anführt, leichter als Dextrose (s. die betreffenden Citate bei Dextrose), und sogar ohne dass (wenigstens im Anfang) Wasserstoff entweicht.

Beim Erhitzen mit Säuren zersetzt sich die Lävulose analog der Dextrose, jedoch viel leichter als letztere, wie v. GROTE und TOLLENS (312), SIEBEN (313), CONRAD und GUTHZEIT (314) fanden; die Letztgenannten untersuchten dies quantitativ.

Mit Alkalien wird Lävulose schnell, besonders beim Erwärmen, gebräunt und zersetzt, mit Kalk entsteht leicht Saccharin (313a), auch Ammoniak wirkt langsam zersetzend.

Lävulose gährt leicht mit Hefe unter Bildung von Alkohol und Kohlensäure, doch etwas langsamer als Dextrose (300), so dass sie gegen Ende der Gährung von Gemengen von Dextrose und Lävulose der Dextrose gegenüber sich in etwas grösserer Menge als am Anfang vorfindet und in nicht ganz vollständig vergohrenen Flüssigkeiten zuweilen fast allein noch vorhanden ist, was früher zur Annahme der sogen. auswählenden Gährung geführt hatte (315).

Lävulose verbindet sich mit Basen wie Dextrose, die Verbindungen sind wie diejenigen der Dextrose leicht, besonders in der Wärme, unter Gelbfärbung zersetzlich.

Natrinm-Lävnlosät, $C_6H_{11}O_6 \cdot Na$ (316), weisse zerfliessliche Masse.

Calcium-Lävulosat. Es existiren einige zum Unterschiede vom Calcium-Dextrosat schwer in kaltem Wasser lösliche Verbindungen, welche durch Vermischen von Kalkmilch mit reiner Lävuloselösung oder mit Invertzucker erhalten werden (317). DUBRUNFAUT's Verbindung $C_6H_{12}O_6 \cdot 3CaO$ bildet Nädelchen, welche sich in 333 Thl. kaltem Wasser lösen, PELIGOT (318) und neuerdings HERZFELD u. WINTER (310) erhielten Nadeln von der Zusammensntzung: $C_6H_{12}O_6 \cdot Ca(OH)_2$, welche sich bei 15° in 137 Thl. Wasser lösen und nur an der Luft getrocknet noch 1 Mol. H_2O enthalten.

Mit Kali, Baryt und Bleioxyd existiren ähnliche Verbindungen (319), ferner ist Lävulose im Stande, besonders salpetersaures Wismuthnitrat in Lösnng zu halten. Diese Lösung zersetzt sich jedoch in der Wärme unter Entzündung explosionsartig (310) und giebt mit Alkohol Lävulose-Wismuth, welches beim Erwärmen explosiv ist.

Phenylhydrazin bildet nach E. FISCHER (320) in essigsaurer Lösung bei 204° schmelzendes Phenyl-Lävulosazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, welches also denselben Schmelzpunkt wie Phenyl-Dextrosazon hat (s. Dextrose).

Chlorsulfonsäure (204) giebt mit Inulin wie mit anderen Glycosen und Saccharosen eine unbeständige, noch mit optischer Drehung begabte Tetrasulfonsäure, welche sich von der Lävulose ableitet.

Acetylchlorid soll eine Acetochlorhydrose, wie sie mit Dextrose entsteht, liefern (321).

Verbindungen mit Kochsalz oder Chlorkalium sind nicht erhalten worden, wohl aber eine solche mit Chlorblei (310).

Mit Anilin bildet Lävulose beim Erwärmen Krystalle vom Glycose-Anilin, $C_{12}H_{17}NO_2$ (322).

Mit ziemlich concentrirter Cyanwasserstoffsäure bildet Lävulose das krystallisirte Cyanhydrin, $C_6H_{12}O_6 \cdot CN$, farblose concentrisch gruppirte Nadeln von 110—150° Schmelzpunkt (323), dies giebt mit Salzsäure zersetzt die ent-

Digitized by Google

sprechende Lävulosecarbonsäure und ihr bei 126—130° schmelzendes Lacton, $C_7H_{12}O_7$, welche durch gelindes Erwärmen mit Jodwasserstoff zu flüssigem Heptolacton, $C_7H_{12}O_2$, von 220° Siedepunkt und bei stärkerer Action zu einer Heptylsäure, $C_7H_{14}O_2$, von 209·6° Siedep. reducirt werden.

Letztere ist Methyl-Normalbutyl-Essigsäure. Hieraus folgt nach KILIANI, dass die Lävulose eine Ketonformel besitzt, man kann jedoch eben so gut eine den oben angeführten analoge darauf bauen.

CH_3	CH_2OH	CH_2OH
CH_2	$CHOH$	CH
CH_2	$CHOH$	O $CHOH$
CH_2	$CHOH$	$CHOH$
$CH\cdot COOH$	CO	COH
CH_3	CH_2OH	CH_2OH
Methyl-Normalbutyl-Essigsäure	KILIANI's Formel	Aethylenoxydformel
	der Lävulose.	

Analytische Bestimmung der Lävulose.

a) Qualitativ.

Die Reactionen der Lävulose sind fast völlig diejenigen der Dextrose, denn gegen alkalische Metalllösungen etc., gegen Phenyldydrazin und andere Reagentien verhält sie sich ebenso wie jene, als Unterscheidungsmittel kann man die Bildung der schwerlöslichen Kalkverbindung sowie die Linksdrehung des polarisirten Lichtes, besonders nachdem man die Lävulose durch absoluten Alkohol und Aether möglichst von anderen Glycosen befreit hat, benutzen, ferner deutet die leichte Zersetzlichkeit einer linksdrehenden Glycose beim Erhitzen mit Salzsäure auf die Gegenwart von Lävulose. Die Farbenreactionen mit aromatischen Alkoholen, bes. Resorcin, treten mit Lävulose, sowie solchen Zuckerarten, welche Lävulose enthalten, leichter ein als mit anderen, so bei Gegenwart von Salzsäure in der Kälte [SELIWANOFF (1105)]. Weiter wird man sich von der Nichtbildung von Schleimsäure und Zuckersäure beim Erwärmen mit Salpetersäure überzeugen (324).

b) Quantitativ.

Quantitativ bestimmt man Lävulose durch Polarisation ähnlich wie Dextrose und unter denselben Vorsichtsmassregeln. Bei Polarisation der Lävulose muss besonders auf Innehaltung bestimmter Temperaturen geachtet werden, weil die Temperatur grossen Einfluss auf die specifische Drehung der Lävulose hat (s. o.). Sehr schwierig ist die Bestimmung, wenn Gemenge von Lävulose mit anderen Glycosen wie Dextrose oder mit Rohrzucker vorliegen, man wird hier die Angaben von HERZFELD und WINTER, sowie die Vorschriften NEUBAUER's und DAFERT's (324) durch Combination des Verhaltens gegen FEHLING'sche Lösung und des Drehungsvermögens auf die Zusammensetzung eines Gemenges von Glycosen zu schliessen, benutzen. Vielleicht wird man SCHEIBLER's (325) Beobachtung, dass die Lävulose den durch Natriumamalgam entwickelten Wasserstoff fast quantitativ aufnimmt, zur Bestimmung benutzen können.

Aus FEHLING'scher Lösung wird durch Lävulose etwas weniger Kupferoxydul reducirt als durch Dextrose. 100 Cbcm. FEHLING'sche Lösung verlangen nach SOXHLET (326) zur Reduction 0·5144 Grm. Lävulose (statt 0·4753 Grm. Dextrose in 1 proc. Lösung ohne weitere Verdünnung Die Zahlen SOXHLET's sind aus dem Verhalten des Invertzuckers (Dextrose und Lävulose) abgeleitet.

Digitized by Google

Lehmann (327) machte Angaben über das Verhalten der reinen Lävulose und gab eine Tabelle zur gewichtsanalytischen Bestimmung.

Lävulose zeigt ungefähr das Reductionsverhältniss der Galactose (326).

Wenn Lävulose mit Dextrose (oder einer anderen gegen Säuren weniger empfindlichen Glycose) vermischt ist, kann man einerseits mit Fehling'scher Lösung die Summe der Glycosen bestimmen, darauf nach Sieben's Vorschrift (313) mit Salzsäure die Lävulose zerstören und nach Neutralisation mit Natronlauge die übrig gebliebene Dextrose bestimmen, worauf die Differenz als Lävulose zu rechnen ist (s. auch Invertzucker).

Anhang zur Dextrose und Lävulose.

Invertzucker.

Wie oben angegeben, wird Rohrzucker beim Erwärmen oder bei längerer Berührung auch in der Kälte mit Säuren oder auch durch Einwirkung gewisser Fermente zersetzt, indem H_2O aufgenommen wird, und die in dem Rohrzucker enthaltenen Einzelgruppen von je 6 Atomen C hydrolytisch getrennt werden.

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lävulose.}}{C_6H_{12}O_6}.$$

Da Rohrzucker rechtsdrehend ist, das so entstehende Gemenge aber Linksdrehung, also entgegengesetzte oder umgekehrte Drehung zeigt, so spricht man von Invertzucker und Invertiren des Rohrzuckers.

Das so entstehende sehr süsse Gemenge ist nach dem Eindampfen ein klarer, farbloser Syrup, welcher früher als einheitliche Natur besitzend betrachtet wurde. Nach kürzerer oder längerer Zeit wird der Syrup jedoch weisslich, dick und erstarrt zuletzt zu einer honigartigen Masse, indem Dextrose in Krystallen sich abscheidet.

Dubrunfaut (328) wies zuerst nach, dass ausser Dextrose in dem Syrup Lävulose vorhanden ist, und jetzt sind [mit Ausnahme Maumené's (328)] wohl alle Chemiker darin einig, dass aus dem Rohrzucker beim Invertiren gleiche Moleküle Dextrose und Lävulose entstehen, und dies um so mehr, da die beobachteten Eigenschaften des Invertzuckers sich mit denen eines Gemenges gleicher Theile Dextrose und Lävulose decken, wie besonders v. Lippmann (329) nachgewiesen hat; nur die von Herzfeld gefundene, geringere specifische Drehung der Lävulose (— 71·4° gegen — 95°) stimmt nicht damit (310).

Maumené (311) glaubt, dass ausser Dextrose und Lävulose zuweilen noch andere, z. Thl. inactive Glycosen (Inactose?) vorhanden seien, wogegen sich z. B. v. Lippmann energisch erklärt.

Gemenge wie der Invertzucker, finden sich in süssen Beeren und Früchten (s. o.) (60) mancherlei Art, in Blüthen (65), Blättern (331, 332, 333) und, wie leicht erklärlich, in dem aus den Blüthen gesammelten Honig (313).

Es ist hierzu zu bemerken, dass nur in einigen Fällen nachgewiesen ist, dass diese Gemenge aus gleichen Theilen Dextrose und Lävulose bestehen und keine anderen Glycosen und Saccharosen enthalten. Im Gegentheil ist nachgewiesen, dass z. B. bei den Ampelopsisblättern (333) Lävulose der Dextrose gegenüber im Ueberschuss ist, und dass in anderen Fällen, z. B. im Honig, zuweilen noch etwas Rohrzucker vorhanden ist.

Reinen Invertzucker stellt man stets aus Rohrzucker her. Hierbei muss man im Auge halten, dass man die Säure einerseits energisch genug, um keinen Rohrzucker unzersetzt zu lassen, andererseits nicht zu energisch einwirken lassen muss, damit die entstandenen Glycosen sich nicht weiter zersetzen.

Hierzu sind viele Vorschriften gegeben.

a) Inversion zn analytischen Zwecken.

Die von CLERGET (334) ursprünglich gegebene Vorschrift, welche his in die neueste Zeit (335) angewandt wird, lässt 100 Cbcm. Zuckerlösung mit 10 Cbcm. concentrirter reiner Salzsäure 15 Minuten auf 68—70° C. im Wasserbade erwärmen.

NICOL (336) lässt 1·25 Grm. Rohrzucker in 200 Cbcm. Wasser lösen, 10 Tropfen Salzsäure vom spec. Gew. 1·11 zugehen und ½ Stunde auf 100° erwärmen, worauf man mit kohlensaurem Natron sättigen, zn 250 Cbcm. auffüllen und titriren kann; oder aher man kann 2 Grm. Zucker mit sehr verdünnter Schwefelsäure hestimmten Gehalts 3 Stunden im geschlossenen Rohr auf 130° erwärmen u. s. w.

SOXHLET (337) sowie MEISSL (338) lassen zu analytischen Zwecken 9·5 Grm. Rohrzucker, 700 Grm. Wasser, 100 Cbcm. ⅕ Normalsäure 30 Minuten im Wasserbade auf 100° erhitzen und dann mit titrirter Natronlauge neutralisirt auf 1000 Cbcm. auffüllen.

In neuerer Zeit ist von GUBBE (339) eine grosse Arbeit über die Inversion des Rohrzuckers ausgeführt, worin das Verhalten des Rohrzuckers zu Salzsäure, Schwefelsäure, Oxalsäure untersucht wurde. Sind die Zuckerlösungen und die Säure concentrirt, so findet leicht weitere Zersetzung statt, und nur mit Oxalsäure kann man eine 70proc. farhlose Invertzuckerlösung erhalten, während mit Salz- oder Schwefelsäure man höchstens 10proc. Invertzuckerlösung farblos erhält.

h) Inversion etwas grösserer Mengen Rohrzucker.

SOXHLET's Vorschrift des Erwärmens von Rohrzucker mit Alkohol und Salzsäure ist oben bei Dextrose erwähnt.

v. LIPPMANN (305) bewirkt die Inversion des Rohrzuckers mittelst Kohlensäure. Mit Kohlensäure gesättigte Zuckerlösungen wandeln sich sehr langsam in der Kälte, schneller hei gelindem Erwärmen und unter Druck, so in verschlossenen Flaschen bei 100° in ½—1 Stunde, vollständig in Invertzucker um.

Ueber Darstellung von Invertzucker im grossen s. MAUMENÉ, CAIL und Co. (340), ferner FOLLENIUS (341). Ueher Anwendung des Invertzuckers statt Honig s. HERZFELD (342). Wenn man den erstarrten Invertzucker durch Abpressen von Syrup hefreit und die erhaltenen Presskuchen durch mehrfaches Umkrystallisiren reinigt, erhält man Dextrose mit allen ihren Eigenschaften (s. o.).

Uehrigens mögen anch aus dem Syrup lose Doppelverhindungen von Lävulose und Dextrose zu gewinnen sein, denn nach BERTHELOT (313) erhält man bei Jahre oder Jahrzehnte langem Stehen von Invertzucker derartige Krystalle, welche beim Umkrystallisiren sich in ihre Bestandtheile trennen. Die auf ausgezuckerten Früchten befindliche weisse Masse mag z. Th. aus solchen Doppelverhindungen bestehen (TOLLENS).

Eigenschaften des Invertzuckersyrups.

Absoluter Alkohol löst in der Kälte wenig, Aether gar nicht. Kochender absoluter Alkohol und besonders Gemenge von Aether und Alkohol extrahiren vorzugsweise Lävulose.

Eine Tabelle des specifischen Gewichtes von Invertzuckerlösungen verschiedenen Gehaltes bei 0° haben CHANCEL (344) sowie neuerdings BURKHARDT (345) gegeben, die Zahlen des specifischen Gewichtes sind etwas höher als die correspondirenden Zahlen von Rohrzuckerlösungen gleicher Concentration, was mit der Contraction beim Invertiren von Rohrzucker zusammenhängen mag.

Invertzuckerlösungen drehen links und zwar nach v. LIPPMANN (305) bei einer Concentration von 17·21 Grm. in 100 Cbcm. bei

	0°	10°	20°	30°
$(\alpha)D =$	$-27·9°$	$-24·5°$	$-21·4°$	$-18·0°$,

dies stimmt zu der für ein Gemenge gleicher Theile von Dextrose und Lävulose berechneten Drehung, wenn man $(\alpha)D$ der Lävulose bei $20° = 95·5°$ annimmt (s. o.).

Digitized by Google

Burkhardt (s. o.) giebt für $t = 0°$ die Formel

$$(\alpha)D = -(27\cdot19 - 0\cdot004995p + 0\cdot002391p_2).$$

Gubbe giebt für 20° C. die Formel

$$(\alpha)D = -(19\cdot657 + 0\cdot03611c),$$

worin c die in 100 Cbcm. Lösung enthaltenen Gramm Invertzucker bezeichnet.

Vielfach ist zu saccharimetrischen Zwecken die Grösse der Linksdrehung bestimmt, welche Rohrzuckerlösungen von ursprünglich 100° Rechtsdrehung im Scheibler'schen oder Soleil-Dubosq'schen Quarzkeilapparat nach dem Invertiren zeigen.

Clerget (334) gab die Regel, dass je 100° ursprüngliche Rechtsdrehung der nicht invertirten Lösung nach der Inversion einer Linksdrehung von $44 - \frac{t}{2}$ Grad entsprechen (worin t die an der Lösung beobachteten Temperaturgrade in ° C.). Tuchschmidt (346) änderte den letzteren Werth in $44\cdot16 - 0\cdot506t$ um. In neuerer Zeit hat Gubbe (339) (wie früher schon Biot u. a.) gefunden, dass nicht nur mit Concentration und Temperatur, sondern auch je nach der angewandten Inversionsmethode, je nach der verwandten Säure, sowie je nachdem die Säure neutralisirt ist oder nicht, diese Grösse stets etwas wechselt, und in der That haben R. Creydt (335) und F. Wolff (347) ähnliches gefunden, nämlich $+100° = -32-32\cdot5°$ oder $(\alpha)D = -20\cdot2°$, wenn man 26·048 Grm. auf 100 Cbcm. anwendet, genau nach der Clerget'schen Inversionsvorschrift verfährt und laut der Vorschrift die angewandte Salzsäure nicht entfernt.

Da die Drehung der Lävulose beim Erwärmen geringer wird, nimmt auch diejenige des Invertzuckers mit steigender Temperatur ab und wird bei 87—88° gleich Null (305).

Die Lösungen von Invertzucker in Alkohol drehen je nach der Stärke des Alkohols weniger oder gar nicht (348).

Kalk vermindert die Drehung, ebenso wirkt wenig Bleiessig (349), während grosse Mengen sie stark vermehren.

Wird Invertzucker, besonders bei höherer Temperatur (120—130°) abgedampft und ausgetrocknet, so nimmt er Rechtsdrehung an, beim Erwärmen mit Säuren wird er wieder linksdrehend. Es ist dies beim Untersuchen von Invertzucker haltendem Rohrzucker zu beachten (143).

Die Bestimmung kleiner Mengen Invertzucker geschieht meist mit Fehling'scher Lösung. Nach Soxhlet (350) besitzt Invertzucker ein geringeres Reductionsvermögen als Dextrose (96:100), denn 100 Cbcm. unverdünnte Fehling'sche Lösung werden von 0·4941 Grm. Invertzucker in 1 proc. Lösung reducirt (1 Cbcm. Fehling'sche Lösung = 4·94 Milligrm. Invertzucker).

Wenn die Invertzuckerlösung nicht für sich, sondern mit Rohrzucker gemischt ist, wird mehr Kupferoxydul abgeschieden, und verschiedentlich sind diese Verhältnisse studirt und die Resultate in Tabellen niedergelegt worden s. bes. Meissl (338), Zulkowski, Herzfeld (352).

Auch das Verhalten gegen Sachsse's und Knapp's alkalische Quecksilberlösung ist von Soxhlet (351) studirt worden, und ferner existiren Angaben und Formeln, welche erlauben, in Gemengen von Glycosen die einzelnen Bestandtheile durch Combination der durch Polarisation durch Fehling'sche, Sachsse's, Knapp's Lösung erhaltenen Resultate zu finden. Wir müssen auf die Originalarbeiten verweisen z. B. (352, 353).

In letzter Zeit ist vielfach über die Frage gearbeitet, ob, falls Rohzucker,

Syrup u. s. w mit Fehling'scher Lösung Abscheidung von Kupferoxydul zeigen, dies wirklich von der Gegenwart von Invertzucker oder Glycose herrührt. In der That muss man sehr vorsichtig hierbei sein, da bei längerem Kochen mit Fehling'scher Lösung auch reiner Rohrzucker etwas Cu_2O giebt, und da weiter auch den Glycosen fernerstehende Beimengungen die Ursache der Reduction sein können. Hier haben Herzfeld (353) und Bodenbender (354) vorgeschlagen, vor dem Zusatz von Fehling'scher oder einer ähnlichen Lösung die betreffende zu untersuchende Flüssigkeit mit Natron zu erwärmen, da der Invertzucker auf diese Weise zerstört und bei nachfolgendem Zusatz von Fehling'scher Lösung nicht mehr angezeigt wird. Ist also eine Differenz in der Stärke der Reduction vorhanden, wenn einmal das betreffende Zuckerprodukt direkt und ein anderes Mal nach vorgängiger Erhitzung mit Natron titrirt wird, so ist Invertzucker oder Glycose vorhanden, s. a. Bodenbender (355).

Noch besser als dies Verfahren ist jedoch nach Bodenbender und Scheller (355) die Anwendung des Soldaini'schen Reagens (Kupfercarbonat in kohlensaurem Kalium gelöst, s. Dextrose), welches gar nicht von Rohrzucker reducirt wird. Von Biggart und Patterson herrührende Vorschläge werden von Herzfeld u. A. energisch zurückgewiesen.

3. Galactose, $C_6H_{12}O_6$.

Lactose, Lactoglycose.

Wegen der Gefahr der Verwechselung mit Milchzucker, welcher zuweilen auch Lactose genannt wird, ist der von Berthelot eingeführte Name Galactose den anderen vorzuziehen.

Galactose entsteht, wie Pasteur (356) zuerst genau nachwies, neben Dextrose aus Milchzucker beim Erwärmen mit verdünnten Säuren, sie entsteht auf gleiche Weise durch Hydrolyse einiger anderer Kohlenhydrate, so aus

α-Galactin (357), γ-Galactan (794), Paragalactan (793), Lactosin (358), Agar-Agar (359), Carragheen-Moos (360), Raffinose (283). Gummi arabicum liefert zuweilen Galactose, zuweilen Arabinose (361), vielleicht gleichzeitig beide. O'Sullivan's (362) γ-Arabinose wird Galactose sein.

Ferner könnte eine aus Epheu oder Hedera-Glycosid (365 a) erhaltene Glycose ihrem Drehungsvermögen nach nicht ganz reine Galactose sein. Wie es scheint, liefern die beim Erhitzen mit Salpetersäure Schleimsäure gebenden Stoffe Galactose (360).

Zur Darstellung kocht man Milchzucker einige Stunden mit verdünnter Schwefelsäure (363) oder mit Salzsäure (364), dampft nach Entfernung der Säuren ein und erhält im Laufe von Tagen, Wochen oder Monaten Krystalle, welche durch mehrfaches Pressen und Umkrystallisiren gereinigt werden. Säulen und Nadeln, mikroskopische Sechsecke. Schmelzp. 148° (365). Galactose krystallisirt aus heiss gesättigter Lösung beim Erkalten schneller als Dextrose.

Wie Pasteur fand, dreht Galactose stärker rechts als Dextrose, nach Meissl's Untersuchungen, dessen Resultate mit denjenigen von Pasteur, Soxhlet, Rindell (378) sowie Kent und Tollens, v. Lippmann u. s. w. stimmen, ist $(\alpha)D = 83{\cdot}883° + 0{\cdot}0785P - 0{\cdot}209t$. Fudakowski's abweichende Zahlen müssen mit nicht reiner Galactose gewonnen sein.

Birotatin ist vorhanden, denn gleich nach der Lösung beobachtete Meissl $(\alpha)D = 130-140°$, s. auch Pasteur (379).

Mit Alkalien färbt sich Galactose gelb. Mit Kalkmilch soll sich Saccharin bilden (380).

Mit Phenylhydrazin entsteht in der Wärme Phenyl-Galactosazon,

Digitized by Google

$C_{18}H_{22}N_4O_4$, gelbe Nadeln, welche bei schnellem Erhitzen bei 193° schmelzen (381) [170—171° SCHEIBLER (382), 184—186° TOLLENS (373)]. Zuerst entsteht Galactose-Phenylhydrazin, $C_6H_{12}O_5 \cdot N_2H \cdot C_6H_5$, welches bei 158° schmilzt.

Mit Natrium-Amalgam entsteht Dulcit (366).

Beim Kochen mit ziemlich concentrirten Säuren ist Galactose ähnlich resistent wie Dextrose, bei längerem Erhitzen entsteht Lävulinsäure (367). Schwefelsäure (154) sowie Chlorschwefelsäure (204) bilden leicht zersetzliche gepaarte Schwefelsäuren.

Oxydationsmittel zersetzen die Galactose.

Mit Salpetersäure bildet sie 75—78 % Schleimsäure (doppelt so viel als aus Milchzucker auf gleiche Weise entsteht) (368).

Kupferoxydhydrat bildet neben Kohlensäure, Ameisensäure, Milchsäure und etwas Glycolsäure.

Brom und Silberoxyd bilden Galactonsäure, $C_6H_{10}O_6$ (wohl auch Lactonsäure genannt) (369).

Silberoxyd bildet u. a. Glycolsäure und Galactonsäure [KILIANI (369)].

Mit Hefe gährt Galactose nach KILIANI (370) und KOCH (371) nicht, nach v. LIPPMANN (372) dagegen mit Leichtigkeit, ebenso nach PASTEUR. Nach HERZFELD und HEYDUCK gährt sie nicht mit reiner Hefe; s. in LIPPMANN's Mittheilung (373).

Nach Versuchen von STONE und TOLLENS gährt Galactose mit gewöhnlicher Bierhefe bedeutend langsamer als Dextrose, aber doch annähernd vollständig, jedoch ist in dem entwickelten Gase etwas eines farblos brennbaren Gases, also Wasserstoff, vorhanden, so dass sich vielleicht Milchsäure- oder Buttersäuregährung in geringem Maasse eingestellt hat.

Verbindungen der Galactose.

Galactose (d. h. das von FUDAKOWSKI unter diesem Namen beschriebene Produkt) giebt mit Chlornatrium eine krystallinische Verbindung.

Kali und Alkohol, ammoniakalischer Bleiessig, sowie in Methylalkohol gelöster Baryt fällen die Galactose aus, im letztgenannten Falle entsteht ein amorpher Niederschlag, $(C_6H_{11}O_6)_4Ba_2$, BaO (374).

Mit 6—8 Thln. Essigsäure-Anhydrid liefert 1 Thl. Galactose bei 24 stündigem Erhitzen auf 160° Galactose-Pentacetat, $C_6H_7O(C_2H_3O_2)_5$, eine bei 62° erweichende und bei 66—67° schmelzende Masse.

Mit Anilin bildet Galactose beim Erwärmen Galactose-Anilid (375).

Nach RISCHBIETH verbindet sich Galactose mit Hydroxylamin zu Isonitrosogalactose, $C_6H_{13}NO_6$; dies bildet bei 175—176° schmelzende, leicht in Wasser und verdünntem Alkohol lösliche Krystalle (1121).

Reactionen und Bestimmung der Galactose.

Die Galactose giebt die allgemeinen Reactionen der Glycosen. Charakteristisch ist die Krystallisation in mikroskopischen Sechsecken und die Schleimsäurebildung mit Salpetersäure; die Phenylhydrazinverbindung schmilzt bei 193°.

FEHLING'sche Lösung wird etwas schwächer als von Dextrose (376) reducirt, 100 Cbcm. unverdünnte FEHLING'sche Lösung entsprechen nach SOXHLET 0·511 Grm. Galactose in 1 proc. Lösung.

4. Sorbose, $C_6H_{12}O_6$.

Bisher Sorbin genannt, nach SCHEIBLER's Vorschlag besser Sorbose zu nennen.

Eine, wie PELOUZE (383) fand, aus Vogelbeersaft nach langem Stehen desselben, wobei sich verschiedene Gährungen einstellen, zuweilen zu gewinnende Glycose [BOUSSINGAULT (384) erhielt Sorbit], welche entweder in dem frischen Vogelbeersaft nicht vorhanden ist und sich erst

Digitized by Google

während der Gährung, vielleicht aus Sorbit, bildet, oder aber durch Beimengungen, welche durch die langsame Gährung zerstört werden, an der Krystallisation gehindert wird. Aus Vogelbeersaft, dem vor der Gährung die Apfelsäure entzogen wurde, ist Sorbose nicht zu erhalten [Delffs (385)], ebenso wurde es nicht aus reifen Vogelbeeren gewonnen [Byschl (386)], Pelouze schreibt dagegen »*des baies bien mures*« vor (Tollens).

Man überlässt zur Darstellung den Saft in Schüsseln ½—1 Jahr lang sich selbst, giesst von Pilzwucherungen ab, filtrirt und dampft zur Krystallisation ein.

Farblose, rhombische, derbe Krystalle, in ½ Thle. Wasser löslich.

Linksdrehend, $(\alpha)D$ in 10 proc. Lösung = $-43{\cdot}4°$ (387). Besitzt die allgemeinen Eigenschaften der Glycosen, reducirt Metalllösungen, färbt sich gelb mit Natron, doch gährt sie nicht mit Hefe. (Nach Stone und Tollens gährt sie langsam und theilweise.) Mit Säuren liefert sie Lävulinsäure (387). Mit Käse und Kreide in Berührung bildet sie Milch- und Buttersäure (388).

Mit Salpetersäure liefert sie Oxalsäure, Wein- und Traubensäure (389), sowie Aposorbinsäure, $C_5H_8O_7$, (Trioxybrenzweinsäure?) (389).

Mit Chlor und Silberoxyd liefert sie Glycolsäure (390).

Mit Kupferoxydhydrat entsteht Glycerinsäure oder eine Isomere (390a).

Mit Jodwasserstoff entsteht nach Dessaignes Mannit.

Mit Kochsalz sowie verschiedenen Basen existiren Verbindungen.

Beim Erhitzen auf 180° entsteht eine amorphe, dunkelrothe Säure (*Acide sorbinique*, Pelouze (383).

Wird 1 Thl. Sorbin mit 3 Thl. salzsaurem Phenylhydrazin, 5 Thle. kryst. Natriumacetat und 10 Thle. Wasser 2 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, so scheidet sich beim Abkühlen nach E. Fischer Phenyl-Sorbosazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, krystallisirend ab; welches durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Bei 164° schmelzende Nädelchen, welche in Aether, Benzol, Chloroform fast unlöslich, in heissem Alkohol und Aceton leicht löslich sind (391).

Möglicherweise ist Sorbose

CH_2
$CHOH$
O $CHOH$
$CHOH$
COH
CH_2OH

Die oben beschriebenen 4 Glycosen, Dextrose, Lävulose, Galactose, Sorbose sind genügend untersucht und charakterisirt, um als sicher von einander verschiedene chemische Individuen anerkannt zu werden. Dasselbe ist der Fall mit der Arabinose, welche bis vor kurzem stets zu den Glycosen gerechnet wurde, welche jedoch nach den neuesten Untersuchungen die Formel $C_5H_{10}O_5$ besitzt und deshalb nicht mehr als Kohlenhydrat oder Glycose im früheren Sinne gelten kann (s. Anhang zu den Glycosen), und ferner mit dem Inosit, welcher zu den Benzoladditionsprodukten zu rechnen ist (s. Anhang).

Es sind jedoch in der Literatur noch eine Anzahl Glycosen beschrieben, welche den obigen sehr ähnlich sind, sich aber in diesem oder jenem Punkte von ihnen unterscheiden, übrigens (wenigstens zum grossen Theil) nicht so vollständig untersucht sind, dass es jetzt möglich wäre, über ihre Identität mit einer der obigen Glycosen oder über ihre Verschiedenheit ein bestimmtes Urtheil zu äussern.

5. Phlorose, $C_6H_{12}O_6$.

Die aus Phloridzin (s. o. Dextrose) (90) mit verdünnter Schwefelsäure abgeschiedene Glycose ist der Dextrose sehr ähnlich, krystallisirt als $C_6H_{12}O_6 + H_2O$ und unterscheidet sich nur durch etwas geringeres Drehungsvermögen, dadurch, dass sie sich schwer entwässern lässt, und dass krystallisirtes Anhydrid nicht darzustellen ist. Rennie hält Phlorose für identisch mit Dextrose (1112), er fand die Drehung etwas grösser als diejenige der Dextrose.

$(\alpha)D$ der Phlorose (392) ist nach Hesse in 1 proc. Lösung = $89{\cdot}7°$.

Digitized by Google

6. Crocose, $C_6H_{12}O_6$.

Crocinzucker, Safranzucker.

Entsteht nach ROCHLEDER und MAYER (393) sowie KAYSER (394) aus dem Crocin, dem Farbstoff des Safrans und der Gelbschoten von *Gardenia grandiflora*, beim Behandeln mit Salzsäure neben Crocetin.

Rhombische, süss schmeckende Krystalle, welche stark rechtsdrehen und nur halb so stark wie Dextrose reduciren, indem 1 Grm. nur 0·877 Grm. Kupfer in Gestalt von Cu_2O niederschlägt. (1 Grm. Dextrose = 1·8—1·95 Cu s. Dextrose.)

7. Lokaose, $C_6H_{12}O_6$.

In Nadeln krystallisirte Glycose aus dem chinesischen Grün oder Lokao. Man kocht das durch Lösen in kohlensaurem Ammonium gereinigte Lokao oder das lokaonsaure Ammonium mit Schwefelsäure und zerlegt es so in sich ausscheidende Lokansäure und gelöst bleibende **Lokaose**, welche auf gewöhnliche Weise gewonnen wird.

Lokaose ist optisch inactiv und reducirt nur halb soviel Kupfer wie Dextrose (395).

8. Eucalyn.

Rechtsdrehender (α) ungefähr = + 50°), Kupferlösung reducirender Syrup, welcher nach BERTHELOT (396) beim Gähren von Melitose aus Eucalyptus-Manna zurückbleibt und beim Kochen derselben mit Säure entstehen soll. Nach kürzlich erfolgter Mittheilung BERTHELOT's ist Melitose eine lose Verbindung (molekulare Anlagerung) von **Eucalyn** und **Raffinose** (397).

Salpetersäure bildet Oxalsäure. In Raffinose ist kein »Eucalyn« enthalten, denn sie verschwindet beim Gähren vollständig [RISCHBIET u. TOLLENS, (629, 630)].

9. Holzzucker, $C_6H_{12}O_6$.

Xylose.

Die aus dem Holzgummi (s. u.) entstehende Glycose ist nach KOCH eine besondere. Holzzucker krystallisirt gut in Prismen und schmilzt bei 145°.

$(\alpha)D$ (398) = + 20—21°, gleich nach der Auflösung ist $(\alpha)D$ = 38·8°.

Mit Phenylhydrazin entstehen lange, gelbe, glänzende Nadeln vom Schmp. 160°.

Der Gährung mit Hefe ist Holzzucker nicht fähig. Holzzucker scheint der Arabinose nahe zu stehen.

10. Cerebrose, $C_6H_{12}O_6$.

Kleine Krystalle von den allgemeinen Eigenschaften der Glycosen, welche bei längerem Kochen von Phrenosin, einem dem Lecithin verwandten stickstoffhaltigen Stoffe aus dem Gehirn, mit verdünnter Schwefelsäure entstehen. $(\alpha)D$ = 70·67°. Birotation ist vorhanden (399). [Galactose hat $(\alpha)D$ = 80° (TOLLENS).]

Bei längerem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt sie sich weiter unter Bildung von Cerebrosischer Säure, $C_6H_{12}O_8$, welche Kupferlösung nicht mehr reducirt.

Tabacose soll im Tabak vorhanden sein (400).

Mannitose, s. Lävulose.

Carminzucker (400a) entsteht jedenfalls nicht aus reiner Carminsäure.

Indiglycin. Indiglucin. Reducirender Syrup, welcher aus Indican beim Erhitzen mit verdünnten Säuren entsteht (1110, 1111). (S. SCHUNCK, Handwörterbuch 4, pag. 477.)

II. Di-Saccharide oder Saccharosen.

Diese zweite grosse Gruppe der Kohlenhydrate besitzt nach der gebräuchlichen Annahme im getrockneten Zustande die Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$, welche sich von $2C_6H_{12}O_6$ durch Mindergehalt von 1 Mol. Wasser unterscheidet. Beim Erwärmen mit Wasser und etwas Säure nehmen die Saccharosen H_2O auf und zerfallen hydrolytisch zu 2 Mol. Glycose. Man bezeichnet diese Spaltung meist mit »Inversion«, weil bei der wichtigsten Saccharose, dem Rohrzucker, mit diesem Vorgange als Aenderung der optischen Drehung eine Umkehrung der ursprünglich vorhandenen Rechtsdrehung in Linksdrehung verbunden ist; passender und

Digitized by Google

allgemeiner wendet man wohl den Ausdruck »Hydrolyse« an, weil in anderen Fällen keine derartige Umkehrung der Drehungsrichtung vorhanden ist.

Die Saccharosen sind krystallisirte Stoffe; amorphe, gummiartige Stoffe, sollten sie auch obige Formel besitzen, werden nicht zu dieser Gruppe, sondern zu den folgenden gerechnet, sie besitzen wahrscheinlich grössere Moleküle und Formeln.

Eine Synthese der Saccharosen ist bisher nicht mit sicherem Erfolg ausgeführt worden. So ist DEMOLE's (401) Angabe, dass man aus den Inversions-Glycosen des Milchzuckers durch Behandeln mit Essigsäure-Anhydrid wieder zum Milchzucker gelangt, wie BERTHELOT (402) hervorhebt [s. a. HERZFELD (1126)], ungenügend bewiesen, ferner sind Angaben, dass mit Hülfe von Electricität Rohrzucker synthetisch gebildet werde, bis jetzt nicht bestätigt und u. A. von LANDOLT (403) gebührend zurückgewiesen. Auch mit Hülfe von Aceto-Chlor-Dextrose u. s. w. sind bislang keine sicheren Resultate gewonnen (44a).

Aus Glycosen sind mit Alkalien oder Säuren zwar condensirtere aber stets amorphe Substanzen erhalten, so die als Diglycose (s. d.) bekannten Stoffe, welche aus Dextrose oder anderen Glycosen durch Einwirkung von Acetanhydrid, von Salzsäuregas oder concentrirter Schwefelsäure gebildet sind.

1. Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Der Rohrzucker ist im Pflanzenreich in geringerer oder grösserer Menge sehr verbreitet.

Er wird jedenfalls in den Blättern im Lichte, sei es direkt durch die Thätigkeit des Chlorophylls aus der Kohlensäure der Luft, sei es aus vorher entstandenen anderen Kohlenhydraten, wie Stärke, Glycosen, gebildet und darauf in andere Organe geschafft, wo er sich häufig als Reservestoff ansammelt (Zuckerrübe) (404).

Die Eigenschaft, leicht durch Säuren verändert zu werden, bedingt, dass er nur in neutralen oder schwach sauren Säften vorkommen kann und sich demzufolge in sehr sauren Fruchtsäften [s. übrigens BUIGNET (408)] nicht findet und dort durch Invertzucker oder richtiger ein Gemenge von Dextrose und Lävulose in variablen Verhältnissen ersetzt ist.

Die Blattkrone einer Zuckerrübe hielt am Abend eines sonnigen Tages ca. 2 Grm. Rohrzucker, wovon 1 Grm. in die Wurzel wandert. 1 Kilo Rebenblätter hielt 16 Grm. Rohrzucker (405) neben 17·5 Grm. Glycosen (s. 63).

Verschiedene Gramineen halten beträchtliche Mengen Rohrzucker in ihren Stengeln (407, 412), so der Mais 7—9%, die Zuckerhirse *(Sorghum saccharatum)* bis gegen 15%, ferner das Zuckerrohr bis gegen 20% des Saftes.

Der Saft verschiedener Bäume ist zuckerreich, so der Birke (1127), des Ahorns (406, 1122), verschiedener Palmen (407), des Johannisbrotbaums (407).

Die Nectarien und überhaupt der Saft der Blüthen sind zuckerreich, z. B. Cactus-, Fuchsien- und Kleeblüthen.

In nicht stark sauren Früchten ist Rohrzucker gefunden, so in Nüssen und Mandeln, in Feigen, Ananas, Melonen, Kastanien, Aepfeln, Kirschen etc., doch ist fast stets ein bedeutender Gehalt an reducirendem Zucker (Glycosen) daneben vorhanden, z. B. (408):

	Rohrzucker	Glycose
Ananas	11·33%	1·98
Erdbeeren (COLL. EHRH.)	6·33	4·98
Aprikosen	6·04	2·74
Reife Bananen	5·00	10·00

S. a. KAYSER (408a).

Von Wurzeln mögen ausser der Runkelrübe, welche früher 5—8, jetzt in Folge verbesserter Zuchtwahl und Cultur bis ca. 16§ oder mehr Rohrzucker enthält, die Moorrübe und die Krappwurzel angeführt werden.

Aus den Blüthen gelangt der Rohrzucker in den Honig, wird hier jedoch durch die Fermente oder die Ameisensäure der Bienen fast oder ganz vollständig in Invertzucker umgewandelt.

Zur Gewinnung des Rohrzuckers werden die betreffenden Pflanzentheile durch Pressen oder durch Extrahiren mit Wasser oder verdünntem Alkohol des Zuckers beraubt. Aus den Presssäften oder Extracten wird entweder durch Verdampfen und Krystallisiren der Zucker gewonnen oder aber durch Versetzen mit viel Kalk (408), Strontian oder Baryt und Aufkochen der Zucker als Saccharat gefällt, welches mit Kohlensäure in kohlensauren Baryt, Strontian oder Kalk und Zucker zerlegt wird, welcher nach dem Eindampfen krystallisirt.

Darstellung des Zuckers im Grossen.*)

Das Zuckerrohr möchte in Indien seine Heimath haben. Die Gewinnung aus Zuckerrohr ist seit den ältesten Zeiten in Mittel- und Ost-Asien bekannt gewesen, so findet man in dortigen Ruinen Mühlsteine, welche wahrscheinlich zum Zerkleinern des Rohrzuckers gedient haben (409). Durch die Alexanderzüge mag der Zucker nach Griechenland gekommen sein und sich von dort verbreitet haben. Im Mittelalter war Zucker selten und wurde als Arzneimittel verwandt, nach der Entdeckung von Amerika wurde er durch die besonders auf den Antillen angelegten Zuckerrohrpflanzungen in solchen Mengen producirt, dass er zum Versüssen dienen konnte. 1747 entdeckte MARGGRAF (410) den Zuckergehalt der Runkelrübe und einiger anderen Pflanzen und machte auf die Wichtigkeit desselben aufmerksam, und allmählich ist es durch die Bemühungen, besonders von ACHARD am Ende des vorigen Jahrhunderts, sowie zahlreicher Chemiker und Physiker der Jetztzeit, unter welchen in Deutschland besonders SCHEIBLER zu nennen ist, gelungen, die Gewinnung des Zuckers der Rübe zu ihrer jetzigen Vollkommenheit zu bringen. LAMPADIUS und besonders ACHARD legten in Deutschland zuerst Rübenzuckerfabriken an, in welchen erst 2, dann 5§ Zucker erzielt wurden (411).

Ausser aus Zuckerrohr und Zuckerrüben wird Zucker in kleinen Mengen aus Ahornsaft in Nord-Amerika (406), aus Palmsaft in Indien hergestellt, und ferner sucht man, besonders in Nord-Amerika, Maisstengel und vorzugsweise Zuckerhirse, *Sorghum saccharatum* (412), zur Gewinnung zu benutzen, doch sind die finanziellen Resultate bis jetzt nicht befriedigend gewesen.

Zur Darstellung des Zuckers muss der Saft der genannten Materialien 1. gewonnen, 2. gereinigt, 3. verdampft und 4. krystallisirt werden.

A. Zucker aus Zuckerrohr.

Das von den oberen zuckerärmeren Theilen befreite Zuckerrohr hält im Safte 14—20§ Zucker; zur Gewinnung des Saftes wird das Rohr durch grosse, sich drehende Walzen, zwischen denen es passiren muss, zerquetscht und z. Th. seines Saftes beraubt, oder man schneidet es in kleine Stücke und extrahirt diese mit Wasser nach dem in den Rübenzuckerfabriken gebräuchlichen Diffusionsprozess.

Der gewonnene Saft wird mit wenig Kalk aufgekocht und so durch Fällung von einem

*) Zeitschriften der Zuckerindustrie sind besonders folgende:

a) Zeitschrift d. Vereins f. d. Rübenzucker-Industrie des deutschen Reiches, früher von SCHEIBLER jetzt von STAMMER redigirt 1887, Bd. 37.

b) Organ des Centralvereins f. Rübenzucker-Industrie in d. Oesterr.-Ungar. Monarchie 1887, Bd. 25. Redigirt von O. KOHLRAUSCH.

c) Neue Zeitschrift f. Rübenzucker-Industrie 1887. Bd. 19. Redigirt von C. SCHEIBLER.

d) Deutsche Zuckerindustrie 1887. Bd. 11. Redigirt von W. HERBERTZ.

e) Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie in Böhmen.

f) Verschiedene Fachzeitschriften französischer Sprache, wie Sucrerie indigène, Journal des fabricants de sucre, Sucrerie belge etc.

Theile der Beimengungen befreit. Nsch dem Filtriren wird der Saft (am besten in Vacuumapparaten) eingedampft, und es krystallisirt nach dem Erkalten der Zucker. Man entfernt die Mutterlauge (Syrup, Melasse) durch Ablanfenlassen oder besser Centrifngiren und erhält den gelblichen oder bräunlichen Colonial-Robzucker, welcber als solcher verbraucht oder aber dnrcb Umkrystallisiren (Raffiniren) gereinigt und als Hutzucker (Brotzucker) oder aber als reiner englischer Krystallzucker in den Handel geliefert wird.

In neuerer Zeit sucht man die bei der Rübenzuckerfabrikation gewonnenen Erfahrungen auf die Zuckergewinnung aus Zuckerrohr zu übertragen und zwar mit grossem Erfolge.

B) Rübenzucker-Fabrikation*) (413).

Die Gegenwart beträchtlicher Mengen anderer Stoffe (sogen. Niebtzueker) neben Zucker im Rübensaft, sowie der Wunscb, den Zucker möglichst vollständig krystallisirt abzuscheiden, bedingt eine grosse Reibe verschiedener Operationen, welche in den Fabriken nacheinander als sogen. »Stationen« ausgeführt werden.

Uebersicht der Operationen der Zuckerfabriken.

I. Vorbereitung der Rübe.	a) Waschen der Rübe (Schwemmen). b) Putzen der Rübe. c) Wägen der Rübe (Stener).
II. Gewinnung d. Saftes.	d) Schnitzeln der Rübe, e) Diffusion der Sebnitzel – oder früher δ) Reiben. ε) Pressen.
III. Reinigung und Eindampfung des Saftes.	f) Scheiden des Saftes mit Kalk, g) Saturation mit Kohlensäure – Meist als Scheidesaturation vereinigt. h) Filtriren des Dünnsaftes durch Filter- oder Schlammpressen. i) Filtriren des Dünnsaftes durcb Kohle (Thier- oder Knocbenkohle wird jetzt häufig fortgelassen oder durch schweflige Säure ersetzt). k) Abdampfen des Dünnsaftes znm Dicksafte im Robert'scben Vacuumapparate (Saftkörper), l) Filtriren des Dicksaftes durch Kohle. m) Eindampfen im Vacuumappsrate zur Füllmasse (Korn).
IV. Reinigung des Zuckers.	n) Krystallisiren der Füllmasse auf dem warmen Zuckerboden. o) Zerkleinern oder Einmaischen der Füllmasse. p) Ausschleudern des Füllmassen-Breis in der Centrifuge. Krystall- resp. Kornzucker bleibt, Syrup geht durch.
V. Nachprodukte und Melasse.	Aus dem Syrup erhält man durch neues Eindampfen im Vacunm und Krystallisiren das 2. und 3. Produkt. Zuletzt bleibt die Melasse. Die Melasse wird verarbeitet durch a) Osmose. b) Elution (Scheibler, Manoury etc.). c) Substitution. d) Strontianverfahren. e) Neues Kalkverfahren (Steffens' Ausscbeidung).

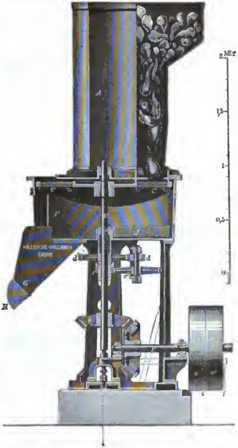
Der beschränkte Raum verbietet, mehr als einzelne Grundzüge der Fabrikation und der technischen Hülfsmittel hier an der Hand der obigen Uebersicht zu bringen.

a) Wascben der Rübe. Dies geschieht in grossen, sich drebenden Trommeln aus gelochtem Eisenblecb, welche von fliessendem Wasser umgeben sind, und in welchen durcb gegenseitige Reibung die Rüben von Erde u. s. w. befreit werden. Durch die neuerdings eingeführte Einricbtung des Transportes der Rüben von den Vorrathsscbuppen in die Fabrik mittelst fliessenden Wassers (Rübenschwemme) wird das eigentliche Waschen scbon vorbereitet.

*) Vortreffliche Hand- und Lehrbücber der Rübenzuckerfabrikation sind von Stammer, von Stohmann und früher von Walkhoff publicirt worden, s. über Znckerfabrikation in Frankreich, bes. Wurtz' Dictionnaire de Chimie III, pag. 37, sowie Bücber von Maumené u. A. (413).

Digitized by Google

c) Die gewaschene Rübe wird zum Behufe der Ermittelung der an den Staat zu entrichtenden Steuer gewogen.



(Ch. 160.)

Rübenschnitzel-Maschine. *A* Rumpf mit Rüben gefüllt. *C* Rotirende Scheibe, welche mit in Kästen befindlichen Messern besetzt ist. *G H* Schnitzel-Ausfall.

d) Zur Gewinnung des Saftes wird die Rübe zerkleinert, und zwar wird sie jetzt (wenigstens in Deutschland) nicht mehr durch Reiben in Brei verwandelt, sondern in flache Stückchen, »Schnitzel«, zertheilt, welche dann der »Diffusion« unterworfen werden. Zu diesem Zwecke wird die Rübe durch gerippte oder mit Fingern versehene Messer in Streifchen oder »Schnitzel« verwandelt, welche mit Wasser ausgezogen werden. Die genannten Messer befinden sich auf einer sich drehenden Scheibe und schneiden von den über der letzteren lagernden Rüben Schnitzel ab (s. Fig. 160), oder aher die Messer sind fest und die Rüben werden an denselben vorbei bewegt.

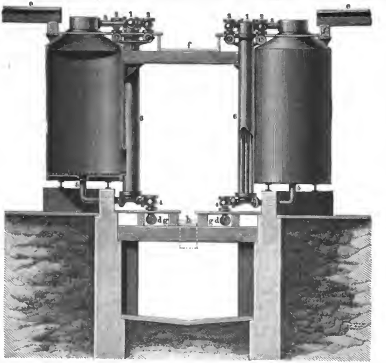
Früher wurden die Rüben mittelst sich schnell drehender Cylinder, welche an der Oberfläche mit Sägezähnen bedeckt waren, zerrieben, nnd dieser Brei in hydraulischen Pressen seines Saftes beraubt, ein Verfahren, welches ausser grossem Aufwande an Handarbeit die Nachtheile geringer Reinheit des Saftes und unvollständiger Gewinnnng des Zuckers bietet und jetzt fast verlassen ist.

e) Die Schnitzel werden in grosse eiserne Cylinder (Diffnsenre) (s. Fig. 161) gefüllt, welche zu 7—14 reihenweise oder im Kreise angeordnet sind, und werden hierauf systematisch mit warmem Wasser extrahirt, indem das letztere stets durch Röhrenleitungen von einem Diffuseur in den anderen eintritt und die ganze Reihe successive passirt. So wird der Zucker des Inhalts des ersten Diffuseurs zuerst extrahirt sein, so dass man die des Zuckers heraubten Schnitzel ausräumen und durch frische geschnitzelte Rüben ersetzen kann, auf welche das durch sämmtliche übrigen Diffuseure gegangene Wasser dann geleitet wird und aus denselhen noch etwas Zucker nimmt. Nach einiger Zeit ist der 2., 3. u. s. w. Diffuseur des Zuckers berauht, worauf man ihren Inhalt ehenfalls durch frische Schnitzel ersetzt, nnd stets das Diffusionswasser (den Saft) zuletzt über den zuletzt gefüllten, also frischesten Diffuseur leitet und von diesem zur weiteren Verarbeitung abzieht. Zwischen den Diffuseuren angebrachte Wärmeapparate (Calorisatoren) erlauben, den Saft stets auf meist 50—70° C. zu halten.

Der auf diese Weise aus geschnitzelten Rüben gewonnene Saft ist reiner als der durch Pressen von Brei erhaltene, denn die Eiweissstoffe, Gummiarten etc. sind bekanntlich als colloïdale Stoffe schwieriger diffusibel als die krystallisirenden Stoffe, Rohrzucker und Salze, sie bleiben also in den nicht eröffneten Zellen der Rübenschnitzel zum grossen Theil zurück, während, wenn die Rübe gerieben und der Brei gepresst wird, alles ohne Unterschied in den Saft übergeht.

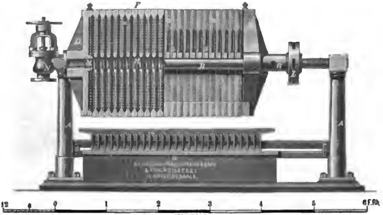
f) Das durch die Diffusions-Batterie gegangene Wasser (der Diffusionssaft) ist nun fast

so zuckerreich wie der ursprüngliche Rübensaft und gelangt in die Reinigungsapparate und zwar zuerst zur Scheidung. Die fremden Stoffe werden durch langsames Erwärmen des Saftes



(Ch. 161.)

Rübenschnitzel-Diffusion. Abgebildet sind zwei Diffuseure. 5 Wasserzufluss zu den Schnitzeln. *a* Saftabfluss. 6 Calorisatoren. *h* Transporteur zum Fortschaffen der ausgezogenen Schnitzel.



(Ch. 162.)

Filterpresse *ab* Einzelrahmen, welche durch Hebel oder die Schraube *L* zusammengepresst Hohlkammern (s. Durchschnitt links) bilden, in welche durch *N* und *M* der trübe Saft strömt, und in welchen der Kalkschlamm bleibt. Der klarfiltrirte Saft gelangt nach *O*, von wo er abgeleitet wird.

mit viel Kalk (his 3% der Rüben) flockig niedergeschlagen, wohei ein Theil des Kalkes gelöst hleibt [wenn man in der Kälte zu Rühensaft Kalk hringt, so conservirt letzterer den Saft und bewirkt allmählich Scheidung, so dass man das Filtrat nach MAUMENÉ ohne Knochenkohle mit Erfolg verarbeiten kann (488a)]. Man leitet nun zugleich Kohlensäure (von dem Kalkbrennofen der Fahrik) ein, d. h.

g) man saturirt und schlägt diesen Kalk als Carhonat nieder (413a), welches letztere noch andere Unreinigkeiten mitreisst.

h) Hierauf folgt die Filtration des geschiedenen und saturirten Saftes durch Filterpressen (s. Fig. 162), einen sehr complicirten Apparat, in welchem der Saft durch grosse, über Rahmen von Metall gespannte Filtrirflächen von Leinen passirt und in den Zwischenräumen der Filterrahmen den Scheideschlamm zurücklässt, welcher ausgeräumt und seines Gehaltes an Kalk, Stickstoff und Phosphorsäure halber als Düngemittel verwandt werden kann.

i) Der filtrirte Saft (Dünnsaft) wird nun in den älteren Fabriken durch Laufen über grosse Mengen Knochenkohle weiter gereinigt. Die Knochenkohle befindet sich hierbei in grossen, eisernen Cylindern und wird nach dem Gebrauch und nach gelindem Auswaschen durch besondere Operationen zu neuem Gebrauch wiederhergestellt (regenerirt, wiederbeleht).

(Ch. 163.)

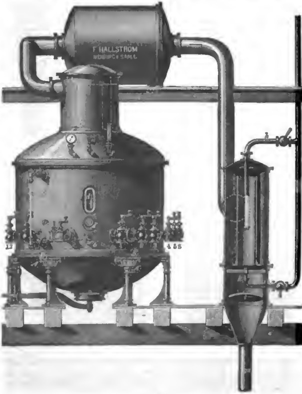
ROBERT'scher **Vacuum-Apparat.** Oben Grundriss. Unten Seitenansicht und Durchschnitt, darüber Schaumfänger und Condensator, *L* schliesst sich an *F*. Saftkörper à douhle effet. *A* erster, *B* zweiter Saftkörper. *d* enge Röhren. *ab* Dampfheizraum. *g* Schaugläser. *n* Vacuummesser. *m* Thermometer. *C* Dom. *M* Schaum- und Saftfänger. *P* Condensator. *Q* Condensationswasser-Ahlauf. *s* Zur Luftpumpe.

In vielen neueren Fahriken wird keine Knochenkohle mehr angewandt, indem man, sei es durch mehrmalige Scheidesaturation mit Kalk und Kohlensäure, sei es durch Einleiten von gasförmiger schwefliger Säure oder durch Zusatz von wässeriger, schwefliger Säure oder auch saurem schwefligsanrem Kalk u. s. w. dasselbe erreicht, nämlich theilweise Entfärbnng und Entfernung von den der Krystallisation nachtheiligen Nichtznckerstoffen.

k) Der filtrirte Dünnsaft wird zum Dicksaft eingedampft und zwar im luftleer gemachten Raum mit Dampf. In grossen, eisernen, stehenden oder liegenden Cylindern (Saftkörper, Verdampfapparate von ROBERT, TISCHBEIN, RILLIEUX u. s. w.) (s. Fig. 163) befindet sich ein den Heizröhren der Lokomotiven ähnliches Röhrensystem, welches von Dampf umgeben mit dem im Apparat hefindlichen Saft erfüllt ist und durch den umgehenden Dampf geheizt wird. Da der Apparat durch die Lnftpumpe der Fabrik lnftleer gemacht ist, findet das Sieden des Saftes hei unterhalb 100° (60—80°) statt, und wird Zersetzung des Zuckers fast vermieden. Der im Apparate entwickelte Wasserdampf (der Brüden) wird in den Dampfheizraum eines zweiten ähnlichen Apparates geleitet und heizt diesen statt frischen Dampfes (double effet) und der im zweiten Apparate entwickelte Dampf kann noch als Heizmaterial für einen dritten Apparat dienen (triple effet). Der so entwickelte Dampf wird zuletzt durch Einspritzen von kaltem Wasser im Condensator niedergeschlagen und durch ein senkrechtes, wenigstens 10 Meter langes, unten in Wasser mündendes Rohr ahgeleitet.

l) Der Dünnsaft ist so zum Dicksaft geworden, dieser wird jetzt meistens noch einmal filtrirt und darauf

m) im Vacuumapparat völlig eingedampft, sodass die dicke Masse in die Krystallisirgefässe geschöpft oder »gefüllt« werden kann (wonach man sie »Füllmasse «nennt).



(Ch. 164)
Vacuumapparat mit Schaumfänger und Condensator.

Der Vacnnmapparat oder das Vacuum besitzt der dicken Beschaffenheit der »Füllmasse« halber kein System enger Saftröhren, sondern nur weite Dampfschlangen und ferner einen die nntere Seite umgehenden Dampfmantel. Früher wurden die Vacuumapparate ausschliesslich aus Kupfer hergestellt, jetzt construirt man sie wohl auch aus Eisen.

Die Form des Vacuums war früher fast stets nahezu eine Kugel mit aufgesetztem Dom, welcher zum Abziehen des Wasserdampfes mit Condensator und Luftpumpe verbunden ist. In neuerer Zeit ist die Form u. a. mehr diejenige eines stehenden Cylinders geworden (siehe Fig. 164).

Wie bei den ROBERT'schen Apparaten sind Vacunmmeter, Thermometer, Schaulöcher zum Ueberwachen des Innern, Apparate zum Probenehmen etc. vorhanden.

Ferner ist in die vom Dom des Vacnum-Apparates den Dampf fortführende Leituug ein weites Gefäss zum Sammeln der mitgerissenen Schaum- nnd Safttheilchen eingeschaltet, welches zuweilen noch Diaphragmen aus Drahtgewebe enthält. Der Wasserdampf wird dann wie beim früher beschriebenen Dünnsaft-Verdampfapparat durch Einspritzen von kaltem Wasser im Condensator niedergeschlagen und durch Abfliessen aus einem über 10 Meter langen, unten in Wasser mündenden Rohr entfernt.

Sobald die Verminderung des Volumens es gestattet, lässt man neuen Dicksaft ins Vacuum treten; geschieht dies langsam und in kleinen Portionen, so scheidet sich schon innerhalb des Apparates der Zucker in kleinen Krystallen aus (man kocht auf Korn oder Krystalle).

Nach Erreichung der gewünschten Concentration lässt der Siedemeister Luft einströmen und aus dem geöffneten, grossen Ablassventil die Füllmasse durch ein weites Rohr in die Füllstube laufen, wo sie in eisernen Kästen aufgefangen wird, und in letzteren in dem warmen Raume bald fest wird.

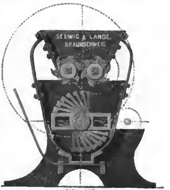
Nach 12 bis 24 Stunden (bei weniger reinen Füllmassen, z. B. solchen, welche vom Eindampfen von Ablaufsyrupen und sogen. Nachprodukten herrühren, dauert die Krystallisation länger) werden die abgeschiedenen Krystalle von der syrupförmigen Mutterlauge getrennt, indem man die Füllmasse

o) mittelst besonderer, gezahnte Walzen und Messer enthaltenden, »Maischmaschinen« (s. Fig. 165) mit etwas dünnerem Syrup zerkleinert und

p) in Centrifugen ausschleudert.

Die Centrifugen (s. Fig. 166) sind grosse, oben bis auf einen mehr oder weniger breiten Rand offene, auf der Seitenwand aus gelochtem starken Eisen- oder Stahlblech bestehende Cylinder, welche sich gegen 1200 Mal in der Minute um ihre vertikale Achse drehen.

Sie sind mit einem feinen Messingdrahtnetz ausgesetzt und von einem feststehenden Mantel umgehen.



(Ch. 165.)

Maischmaschine. Die mit etwas Syrup in den Füllrumpf gebrachte Füllmasse wird zuerst durch die Zahnwalzen, dann durch die Messerwalze zerkleinert und sammelt sich als flüssiger Brei unten an.

Sobald die zerkleinerte Füllmasse in die sich drehende Centrifuge einfliesst, wird der flüssige Antheil durch Drahtsieb und Löcher nach aussen geschleudert, gelangt in eine am Mantel befindliche Rinne und fliesst ab. Die in der Centrifuge bleibenden festen Zuckerkrystalle werden möglichst von anhaftendem Syrup befreit, indem man »deckt«, d. h. etwas reine Zuckerlösung, wohl auch wenig Wasser oder Dampf einbringt, welche dann mit Unreinigkeit beladen, ebenfalls fortgeschleudert werden.

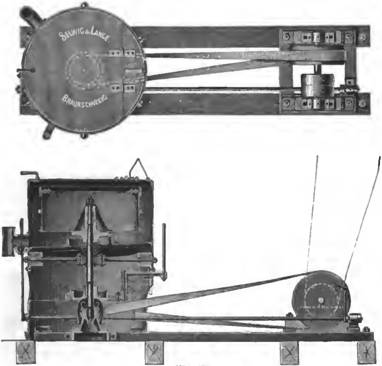
Sind die rückbleibenden Krystalle klein und noch gelb, so nennt man sie Roh- oder Kornzucker, welcher in den Zucker-Raffinerien weiter gereinigt wird, sind sie grösser und durch energischeres »Decken« besser gereinigt, so werden sie als »Krystallzucker« direct zur Consumption benutzt.

Die beim Centrifugiren erhaltenen Syrupe werden wieder verdampft und liefern neue Mengen Zucker, das sogen. »zweite Produkt«, die von diesem erhaltenen Syrupe liefern nach dem Eindampfen und langem Stehen das »dritte Produkt« und von diesem wird die Melasse als letzte Mutterlauge, welche nicht mehr krystallisirt, getrennt (u. s. w.).

Die mehr oder weniger reinen Rohzucker (80—96 § Zucker enthaltend) werden von den »Raffinerien« aus reinen Zucker durch Umkrystallisiren verarbeitet, indem dieselben in ca. ½—⅓ ihres Gewichtes an Wasser gelöst, geklärt, mit Knochenkohle entfärbt, eingedampft und in feste, reine Zuckermassen verwandelt werden. Zu diesem Zwecke lässt man die ziemlich stark eingedampfte Füllmasse heiss in oben breite, unten spitz zugehende Formen aus lackirtem Blech oder wohl auch grössere Kästen laufen, worin sie erstarrt.

Aus der festgewordenen Füllmasse wird der nicht erstarrte Antheil, der Syrup, durch Ablaufen oder aber durch Absaugen, »Abnutschen«, mittelst luftleer gemachter Röhren, mit denen der unterste Theil in Verbindung gebracht wird, entfernt und durch Aufbringen oder

»Decken« von etwas reiner, dicker Zuckerlösung (Decksyrup) wird die Reinigung bis zu völliger Weisse gebracht. Um einen geringen gelblichen Ton des Zuckers zu verdecken, setzt man zuweilen Spuren von Ultramarin zu.



(Ch. 166.)

Centrifuge. Oben Grundriss. Unten Seitenansicht. Innerer sich drehender Cylinder aus gelochtem Eisen mit Drahtsieb ausgesetzt. Aeusserer feststehender Mantel aus starkem Eisen.

Die Zuckermasse »Raffinade«, oder der »Zuckerhut«, falls conische Formen angewandt waren, wird dann herausgenommen, getrocknet, geputzt, verpackt. In der Raffinade sind die einzelnen, sehr kleinen Krystalle zu einer festen, marmorähnlichen aber doch porösen Masse aneinandergeklebt.

Wünscht man grosse Einzelkrystalle, d. h. »Kandis«, so stellt man weniger concentrirte Füllmassen her, welche man in anfangs sehr stark geheizten Räumen sehr langsam bei vollständiger Ruhe erkalten lässt. Man bringt die Füllmasse in kleine Schalen aus Messingblech oder auch grössere Reservoirs, welche mit Baumwollfäden durchzogen sind. An letzteren, sowie an den Gefässwänden setzen sich dann allmählich grosse Kandiskrystalle an.

Auf oben beschriebene Weise kann man 10—12§ oder mehr Zucker aus den Rüben gewinnen, 1—2§ Zucker bleiben aber in der Mutterlauge, d. h. der Melasse zurück, weil die neben dem Zucker noch vorhandenen Beimengungen die Krystallisation hindern (s. u. Melassebilder), und zwar enthält die Melasse ca. die Hälfte ihres Gewichts an Zucker.

Während früher die Melasse ausschliesslich zur Herstellung von Spiritus durch Gährung des in ihr enthaltenen Zuckers benutzt wurde, sucht man in neuerer Zeit den in ihr enthaltenen Zucker als solchen zu gewinnen.

Zahlreiche Verfahren zur »Melasse-Entzuckerung« sind empfohlen und angeführt worden, und nur ein recht kurzer Ueberblick kann hier gegeben werden (näheres STAMMER (413).

Ein älteres Verfahren ist die sogen. »Osmose«, ein Verfahren, welches von DUBRUNFAUT gefunden wurde und darauf beruht, dass Zucker durch poröse Membranen (Pergamentpapier) weniger schnell gegen Wasser diffundirt als die begleitenden Salze, und dass eine Melasse, welche eine Zeit lang in gewissen Apparaten der Diffusion ausgesetzt worden ist, nach erneutem Eindampfen Zuckerkrystalle abscheidet.

Die Resultate der Osmose sind viel weniger befriedigend als diejenigen der neueren Entzuckerungsverfahren, welche sämmtlich darauf beruhen, dass Rohrzucker mit alkalischen Basen (Baryt, Strontian, Kalk) Verbindungen, Saccharate, liefert, welche in Wasser oder verdünntem Alkohol viel weniger löslich sind als die Beimengungen der Melasse (s. u.).

Schwer löslich sind die Baryumsaccharate (1124), doch machen die giftigen Eigenschaften des Barytes ihre Verwendung trotz mancher Rathschläge bedenklich. S. übrigens (1125).

Die Strontiumsaccharate sind seit längerer Zeit zuerst im geheimen, jetzt öffentlich (414) in Benutzung. Man erhitzt die etwas verdünnte Melasse mit soviel Strontiumhydroxyd, dass gegen 3 Mol. SrO auf 1 Mol. Zucker kommen, filtrirt und wäscht das gefällte Distrontiumsaccharat und behandelt es dann mit kaltem Wasser, wodurch Monostrontiumsaccharat in Lösung geführt und Strontiankrystalle zurückgelassen werden. Die Lösung wird durch Behandeln mit Kohlensäure von Strontian befreit und eingedampft.

Ein anderes von SCHEIBLER (415) ausgearbeitetes Verfahren beruht auf der unter besonderen Umständen, besonders beim Einbringen von kleinen Quantitäten schon gebildeter Substanz als »Krystallisationspunkte«, stattfindenden Krystallisation von Mono-Strontium-Saccharat. Bei diesem Verfahren wird die Raffinose nicht mit abgeschieden (s. u. Raffinose).

Mit Hilfe von Kalk arbeiten die »Elution« genannten Verfahren, das »Fällungsverfahren« u. a. m.

SCHEIBLER und A. SEYFERTH mischen Melasse mit gebranntem, fein gemahlenem Kalk und waschen die so erhaltene festgewordene, poröse Masse mit verdünntem Alkohol aus (*eluere* auswaschen). Nach der Elution wird das zurückgebliebene Tricalciumsaccharat entweder wie beim Strontiumsaccharat mit Kohlensäure zersetzt und die Zuckerlösung eingedampft, oder aber man benutzt das Saccharat statt eines Theiles des sonst angewandten Kalkes zum »Scheiden« von frischem Rübensaft, wobei der Kalk des Saccharates entfernt und der Zucker als solcher in den Saft gebracht und mit dem Zucker des letzteren gewonnen wird. Obiges Verfahren ist von Verschiedenen, z. B. MANOURY, SCHRÖDER-WEINRICH u. s. w. modificirt worden.

Auch wenn man Kalkpulver zu verdünnter Melasse bringt, scheidet sich Zuckerkalk ab, und das Verfahren, nach welchem man verdünnte Melasselösung mit Kalkpulver längere Zeit in der Kälte rührt, und welches von STEFFENS erfunden ist, wird als Fällungs- oder Abscheidungsverfahren bezeichnet. Das gefällte Saccharat ist körnig, es lässt sich mit Wasser waschen, es wird entweder mit Kohlensäure zersetzt und die Zuckerlösung eingedampft, oder aber man benutzt es zum Scheiden von Rübensaft. Sehr empfehlenswerthes Verfahren.

Andere Verfahren (Substitutionsverfahren) gründen sich auf die Fällung von Tricalciumsaccharat aus mit Kalk vermischter verdünnter Melasse durch Kochen.

Es sind auch Methoden vorgeschlagen, den Zucker der Rüben mittelst Alkohol zu extrahiren (416).

Eigenschaften des Rohrzuckers.

Der Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$, bildet compakte, schöne, grosse, monokline Krystalle von 1·580 spec. Gew. bei $17\frac{1}{2}°$ C. gegen Wasser von $17\frac{1}{2}°$ C., 1·588 auf Wasser von 4° bezogen (417, 418). Andere Zahlen s. (419).

Die Ausbildung der Krystalle ist häufig hemiedrisch. Spitze, spiessige oder nadelige Formen werden hervorgebracht, wenn Raffinose (s. u.) in den Syrupen vorhanden ist.

(Ch. 167.)
Rohrzucker. *d* Hemiedrische Flächen.

In Wasser ist Zucker sehr löslich, nach SCHEIBLER (420) halten 100 Thl. gesättigter Zuckerlösung:

Digitized by Google

bei 0° C	65	Thle.	Zucker
„ 10° C	65·6	„	„
„ 20° C	67·0	„	„
„ 30° C	69·8	„	„
„ 40° C	75·8	„	„
„ 50° C	82·7	„	„

(Ch. 168.) Saccharimeter nach Brix mit Thermometer.

Zuckerlösungen sind specifisch schwerer als Wasser. Von den verschiedenen Tabellen, welche die Relation zwischen specifischem Gewicht und Concentration der Zuckerlösungen angeben [s. besonders die Angaben von Balling, Gerlach, Mategczek, Scheibler, Pohl, Chancel, Vivien etc. (421)], sind in Deutschland ausschliesslich die von Brix und nachher Mategczek und besonders Scheibler (422) gegebenen, und die hierauf basirten aräometrischen Instrumente, welche als Brix'sche Saccharimeter bekannt sind, in Gebrauch (Fig. 168).

Lösungen von folgenden Graden nach Brix, d. h. folgenden Procenten an Zucker	besitzen bei 17½° C. folgendes auf Wasser von 17½° C. sich beziehendes spec. Gew.
5	1·01970
10	1·04014
15	1·06133
20	1·08329
25	1·10607
30	1·12967
35	1·15411
40	1·17943
45	1·20565
50	1·23278
55	1·26086
60	1·28989
65	1·31989
70	1·35088
75	1·38287
80	1·41586
85	1·44986
90	1·48486

Mittelst besonderer Tabellen kann man die Concentration von Zuckerlösungen aus dem specifischen Gewicht ermitteln, auch wenn letzteres nicht gerade bei 17½° C. gewonnen wurde.

Zuckerlösungen zeigen um so höhere Siedepunkte, je concentrirter sie sind, so sieden 80proc. Lösungen nach Gerlach (418) bei 112°, 90·8proc. bei 130°.

Sind die Lösungen frei von sonstigen Beimengungen, so krystallisirt der Zucker schnell, sehr langsam aber aus unreinen Lösungen, indem sehr leicht übersättigte Lösungen entstehen. Durch gelinde Wärme, welche die Zähigkeit der betreffenden Lösungen vermindert, wird das Krystallisiren meist beschleunigt. Siehe über Krystallisation in bewegten Lösungen [Wolf (1108)].

Zahlreiche Arbeiten sind über den Einfluss der verschiedensten Stoffe, besonders von Salzen, auf die Abscheidung des Zuckers aus

Lösungen ausgeführt, sie haben gezeigt, dass die meisten Stoffe das Gelöstbleiben grösserer Mengen von Zucker, als es in reinem Wasser der Fall ist, bewirken, so dass eine grössere Menge zuckerreicher Mutterlauge oder »Melasse« entsteht, diese Stoffe sind somit »Melassebilder«. Hier nehmen kohlensaure und salpetersaure Alkalien, Chlorcalcium, Chlormagnesium hervorragende Stellung ein, indem 1 Thl. K_2CO_3 3·5 Thle. Zucker, 1 Thl. $NaNO_3$ 6·5 Thle. Zucker, 1 Thl. $MgCl_2$ gar 17 Thle. Zucker am Krystallisiren hindert (423).

Aehnlich wirken organische Stoffe verschiedenster Art, besonders schwer krystallisirende wie Invertzucker, oder gallertartige Beschaffenheit zeigende wie Metapectinsäure, ferner amorphe Salze etc.

Ausser den in Wasser leicht löslichen Substanzen lösen sich manche in Wasser schwer auflösliche Stoffe ziemlich leicht in Zuckerlösungen, so schwefelsaurer Kalk, ferner Magnesia und Aetzkalk, letzterer unter Bildung von Calciumsaccharat, so hält Zucker auch Eisenoxyd, Kupferoxyd und andere Metalloxyde, ferner sonst unlösliche Phosphate in Lösung, wenn man diese Stoffe, wie z. B. durch Zusatz von Eisenchlorid oder Kupfervitriol und überschüssigem Kali, in Zuckerlösung erzeugt.

Auch in Methyl- und Aethylalkohol, Aceton, Glycerin (424) löst sich der Zucker reichlich, falls ziemlich viel Wasser zugegen ist, wenig dagegen in concentrirten Alkoholen, so dass man den Zucker mit absolutem Alkohol ausfällen kann, nicht ganz absoluter Alkohol fällt den Zucker nur langsam.

Optisches Verhalten.

a) Drehungsvermögen für das polarisirte Licht.

Zucker ist nicht in krystallisirter Form, wohl aber in Lösung und auch in geschmolzen gewesener amorpher Form optisch activ, und zwar dreht er das polarisirte Licht stark rechts. Aeltere Angaben s. (423a).

Die spec. Drehung oder $(\alpha)D$ ist für die Lösungen bis 25§ Gehalt nahe gleich 66·5° und lässt sich durch folgende Formeln ausdrücken:

$$(\alpha)D = 66{\cdot}386 + 0{\cdot}105035\,P - 0{\cdot}0003986\,P_2 \quad (424a),$$

worin P den Procentgehalt an Zucker ausdrückt.

$$(\alpha)D = 64{\cdot}156 + 0{\cdot}051596\,q - 0{\cdot}00028052\,q_2 \quad (425),$$

worin q den Procentgehalt an Wasser ausdrückt.

Hiernach ist bei sehr concentrirten Lösungen $(\alpha)D$ geringer und fällt für (hypothetische) 100proc. Lösungen auf nahe 64°. Sehr verdünnte Lösungen 0·2—1§ drehen vielleicht ebenfalls etwas weniger [$(\alpha)D = 65$—66°] (425a).

Die spec. Drehung ist auf gewöhnliches gelbes Licht bezogen grösser, und früher fand man meist für $(\alpha)j = 73°$ angegeben, dies ist natürlich je nach der angewandten Lichtquelle (ob Tages-, Sonnen-, Lampen-, Gaslicht) sehr verschieden, und das Verhältniss $(\alpha)D:(\alpha)j$ lässt sich nicht durch eine constante Zahl ausdrücken (426).

In Mischungen von resp. Aethylalkohol, Methylalkohol, Aceton und Wasser gelöst, dreht der Zucker um ein geringes stärker als in wässriger Lösung, $(\alpha)D$ ist nämlich resp. = 66·83°, 68·63°, 67·40° (427).

Durch Schmelzen und Erstarren durchsichtig erhaltener amorpher Zucker ist optisch activ, doch ist $(\alpha)D$ wegen der beim Schmelzen nicht zu vermeidenden Zersetzung stets geringer als 66°, so fanden Biot, sowie Hesse 46°, Tollens 48° und bei längerem Schmelzen sind 35 oder gar 26° gefunden.

Die obigen Zahlen, welche die Grundlagen der optischen Saccharimetrie sind, werden nicht unbedeutend durch die Gegenwart anderer für sich

optisch inactiver Stoffe beeinflusst, wenn letztere sich in der Zuckerlösung finden. So vermindern Alkalien und Erdalkalien die spec. Drehung des Zuckers recht bedeutend. TH. THOMSON (428) fand, dass bei Gegenwart einiger Mol. Natriumhydroxyd auf 1 Mol. Rohrzucker in sehr conc. Lösung (oder mehr NaOH in verdünnterer Lösung) $(\alpha)D$ auf 56·8° sinkt, und Beobachtungen von SOSTMANN, BODENBENDER, PELLET, HESSE, MUNTZ u. A. (429) geben an, wie die Drehung eines Gewichtstheiles Zucker in Lösungen verschiedener Concentration durch einen Gewichtstheil Natron, Kali, Kalk etc. beeinflusst wird. Aehnlichen Einfluss haben verschiedene Salze, besonders Kalium- und Natriumcarbonat.

Bleiessig zeigt fast keinen Einfluss, Ammoniak erhöht dagegen nach OST (430) die Polarisation merklich, falls gegen 16 § NH_3 oder mehr vorhanden sind.

Die Dispersion der Farben ist beim Rohrzucker ähnlich derjenigen des Quarzes, so dass die Rechtsdrehung des Zuckers durch mehr oder weniger dicke Schichten linksdrehenden Quarzes aufgehoben wird (s. u.), ohne dass irgend erhebliche Färbung bleibt.

b) Brechungsvermögen.

Die Brechungscoëfficienten wässriger Zuckerlösungen sind von OBERMEYER (431) für 7 Linien des Spectrums bestimmt.

Verhalten des Zuckers beim Erhitzen.

Ganz trockener Zucker soll sich bei 100° nicht verändern, doch färbt er sich leicht.

Vorsichtig erhitzt, schmilzt Rohzucker bei gegen 160° und erstarrt darauf zu einem amorphen, in der Ruhe allmählich, aber beim Durcharbeiten schnell unter Erwärmung krystallinisch werdenden Glase. Erhitzt man höher, so tritt Färbung auf, und die erstarrte Masse bleibt lange glasig (Bonbons). Der Zucker soll hierbei zu Dextrose und Lävulosan zerfallen (432, 709a), s. a. Saccharid (432). Hierbei bildet sich etwas Furfurol (436).

Bei stärkerem Erhitzen bräunt sich die Masse und bildet u. a. Caramel (s. u.), bald entweichen Gase und z. Th. condensirbare Produkte, und schliesslich bleibt ca. $\frac{1}{3}$ des Zuckers an Kohle zurück, welche bei Luftzutritt verbrennt.

In den Gasen sind Kohlensäure, Kohlenoxyd, Sumpfgas, Aethylen Acetylen nachgewiesen (434). Das Destillat trennt sich in einen wässrigen und einen öligen Antheil, ausser Wasser sind Aceton (435), Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Aldehyd, Furfurol (434, 436), Acrolein, Benzaldehyd und wohl noch manche andere pyrogene Substanzen vorhanden.

Aus dem mässig stark erhitzt gewesenen, gebräunten Zucker lässt sich mit Wasser und Alkohol tiefbraunes (144) Caramel (s. Dextrose) extrahiren, dessen Einzelbestandtheile nach GELIS (437), VÖLCKEL, PELIGOT (145), POHL, MAUMENÉ, SCHIFF (438) die Zusammensetzung des Zuckers, von welchem mehr oder weniger H_2O abgespalten ist, zeigen, z. B. werden die Formeln $C_{12}H_{18}O_9$, $C_{12}H_{16}O_8$, $C_{24}H_{26}O_{13}$ u. s. w. gegeben.

Diese Stoffe sollen durch Diffusion sich theilweise trennen lassen (437a).

GELIS (437) unterscheidet sie als

Caramelan, $C_{12}H_{16}O_9$. In Wasser und Alkohol löslich.

Caramelen, $C_{36}H_{48}O_{24}$, H_2O.

Caramelin, $C_{96}H_{100}O_{50}$, H_2O. In Alkohol unlöslich.

(Alte Formeln von GELIS $C_{12}H_9O_9$; $C_{36}H_{24}O_{24}$, HO; $C_{96}H_{50}O_{50}$, HO.)

Die Caramelproducte geben mit Baryt, sowie neutralem und basi-

schem Bleiacetat amorphe Niederschläge, welche zu Molekulargewichtsbestimmungen benutzt worden sind (437).

Sie reduciren mehr oder weniger Metallsalzlösungen.

Neben diesen Produkten, und von ihnen durch Behandlung mit absolutem Alkohol annähernd zu trennen, ist das von REICHENBACH (146) aus den verschiedensten Kohlenhydraten durch Rösten erhaltene Assamar *(assare* braten, *amarus* bitter) vorhanden (433). Es ist wie die vorigen amorph, gelbbraun, schmeckt bitter, ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether und reducirt Metallsalzlösungen.

Wie die ihm zugeschriebene Formel $C_{20}H_{22}O_{11}$ zeigt, unterscheidet es sich von dem Zucker durch Mindergehalt von Wasser. Ob es sich in Dextrose zurückverwandeln lässt, ist zweifelhaft, s. POHL (145).

Alle diese Produkte verdienen neue Untersuchungen.

Nach SCHIFF (438) verbindet sich Caramel mit Anilin unter Wasserabspaltung.

Mit Chlor liefert Caramel eine amorphe chlorhaltige Säure, s. v. WACHTEL (439).

Caramel wird als unschädliches Färbemittel für Getränke industriell benutzt.

c) Verhalten des Rohrzuckers gegen Wasser.

Sind beim Erhitzen des Zuckers auch nur Spuren von Feuchtigkeit zugegen, so tritt leicht Zersetzung ein.

In der Kälte bleiben neutrale Rohrzuckerlösungen am Lichte sowohl, als im Dunkeln ganz unzersetzt, falls die Lösungen sterilisirt, d. h. frei von Organismen und Fermenten sind (440).

Ohne besondere Vorsichtsmassregeln hergestellte Lösungen von Rohrzucker in Wasser verlieren dagegen allmählich an Rechtsdrehung und werden linksdrehend, aber gleichzeitig entwickeln sich Schimmel und andere Organismen (441). Sind Spuren Quecksilberchlorid oder Kreosot zugesetzt, so findet weder Schimmelbildung noch Veränderung des Zuckers statt. Ueber die sehr unbedeutende Wirkung verschiedener Salze s. (441).

Beim Erwärmen von Zuckerlösungen auf 70° scheint kaum Zersetzung einzutreten, bei 100° dagegen tritt schon in einer halben Stunde etwas Reductionskraft auf, und allmählich wird unter zunehmender Säuerung aller Rohrzucker unter Bildung von reducirenden Glycosen zersetzt (442).

Diese Glycosen sind nach MORIN (442) u. A. inactiv, nach SOUBEYRAN, HORSIN-DEON (443) u. A. aber sind sie Invertzucker, und es tritt somit Linksdrehung auf, diese geht jedoch bei weiterem Erhitzen, indem die Lävulose sich zersetzt, wieder in Rechtsdrehung über. Beim Erhitzen mit Wasser auf 150° tritt dies schon in 6 Stunden vollständig ein. Bei 160° scheidet sich Huminsubstanz ab und entstehen Ameisensäure (444) und anderes. Bei 200° entsteht u. a. Brenzkatechin (445).

Diese Zersetzlichkeit des Rohrzuckers ist die Ursache, dass man beim Abdampfen von Zuckerlösungen die Temperatur durch Arbeiten im Vacuum möglichst niedrig halten muss, und dass man trotzdem stets gewisse Verluste erleidet, wie besonders v. LIPPMANN (446) nachgewiesen hat.

d) Verhalten beim Oxydiren.

Gewöhnlicher Sauerstoff oxydirt den Zucker nicht.

Dagegen wird letzterer oxydirt, wenn Platinmohr zugegen ist, oder wenn Ozon wirkt (GORUP-BESANETZ stellt letzteres in Abrede) (447).

Digitized by Google

Von Oxydationsmitteln wird Rohrzucker z. Thl. schon in der Kälte oder beim Reiben leicht angegriffen und z. Thl. unter Explosion oder Feuererscheinung zersetzt, so von Bleioxyd, chlorsaurem Kali, Chlorkalk, chlorsaurem Kali mit Schwefelsäure, so dass Mischungen von Zucker mit solchen Substanzen als »weisses Schiesspulver« bekannt sind (Vorlesungsversuch des Entzündens von Gemengen von Zucker und chlorsaurem Kali mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure).

Auch in wässriger Lösung oxydiren diese Substanzen, sowie manche andere, wie besonders Chromsäure, Jodsäure und Salpetersäure den Zucker, ferner ammon-alkalische Silberlösung bei sehr langem Stehen oder Erwärmen (448). Alkalische Kupferlösung (FEHLING'sche Lösung), alkalische Quecksilber- und Wismuthlösungen werden von Rohrzucker nur bei langem Kochen spurenweise reducirt (s. o.). Wohl aber werden manche neutrale oder sauer reagirenden Metallsalze oder -Oxyde reducirt, wie Quecksilberoxyd und einige Quecksilbersalze, Silbersalze, Gold- und Platinsalze, Eisenchlorid, Zinnchlorid etc.

Salpetersäure mässiger Concentration wirkt erst invertirend (s. u.), dann oxydirend, es entweichen gelbe Dämpfe mit Stickoxyd, Kohlensäure, Blausäure etc., und es bleibt je nach der Art der Einwirkung Zuckersäure, Kassonsäure, nach SIEWERT und HEINTZ (476) $C_6H_8O_7$ (s. a. Sorbose und Aposorbinsäure), Weinsäure, Glycolsäure, Oxalsäure in wechselnder Menge zurück (177). Wenn man die Salpetersäure nicht stärker als vom spec. Gew. 1·25—1·30 wählt und unterhalb 50—70° arbeitet, entsteht viel Zuckersäure und wenig oder kaum Oxalsäure (476, 1103). Rauchende Salpetersäure und ein Gemenge dieser mit Schwefelsäure bildet Rohrzuckernitrat als zähe, verpuffungsfähige Masse (477). Mit sehr concentrirter Salpetersäure kann Entzündung eintreten (478),

Uebermangansäure oxydirt in saurer Lösung den Zucker, indem nach MAUMENÉ (479) eine Reihe neuer Säuren (Hexepinsäure, Trijieninsäure) entstehen soll, nach BRUNNER (480) und HEYER (480a) sind es indessen nur Ameisensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Kohlensäure. Ebenso wirkt Chromsäure (480a).

Chlorzink zersetzt nach v. LIPPMANN (449) geschmolzenen Zucker und bildet neben vielen anderen Produkten Hexamethylbenzol, vielleicht aus den zuerst gebildeten acetonartigen Stoffen.

Chlor und Brom wirken zersetzend; lässt man nachher Silberoxyd oder auch Bleioxyd einwirken, so erhält man Glyconsäure (450). GRIESSHAMMER's Isoglyconsäure (451) scheint Glyconsäure zu sein (452).

Auch Jod wirkt zersetzend und bildet mit kohlensaurem Kali wenig Jodoform (453), Chlorkalk ebenfalls (450). Hierbei soll u. a. Pectinsäure entstehen.

Die Chloride des Phosphors wirken in der Wärme ein, doch sind keine bestimmten Derivate aus der verkohlten Masse isolirt worden.

e) Wirkung von Säuren. Inversion. Lävulinsäurebildnng.

Concentrirte Schwefelsäure schwärzt Rohrzucker sofort, indem Huminstoffe sich als kohlige Massen ausscheiden und beim Erwärmen Kohlensäure, Kohlenoxyd etc. entweichen. Ueber einen hierbei auftretenden, in Wasser löslichen, chininartig blau fluorescirenden Stoff s. (455).

Salzsäuregas schwärzt ebenfalls.

Mit verdünnten Säuren nimmt Zucker in der Kälte langsam, in der Wärme schnell Wasser auf und verwandelt sich in ein Gemenge gleicher Mole-

küle Dextrose und Lävulose, welches nicht mehr wie Rohrzucker nach rechts, sondern nach links, also umgekehrt dreht und deshalb Invertzucker genannt wird (s. o. pag. 65):

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + H_2O = \underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lävulose.}}{C_6H_{12}O_6}$$

Zahlreich sind die hierüber erschienenen Arbeiten (456). Hier möge die Angabe genügen, dass die Inversion um so schneller stattfindet, je stärker und concentrirter die Säuren sind. So wirken flüchtige organische Säuren sehr schwach, Weinsäure, Phosphorsäure, Oxalsäure stärker, Schwefelsäure und besonders Salzsäure wie Salpetersäure sehr stark (457). Nach OSTWALD (458) steht diese Inversionskraft der Säuren in genauer Beziehung zur Affinitäts-energie der letzteren. S. auch KORAL (458a).

Bei 0° oder bei gewöhnlicher Temperatur findet die Inversion langsam statt. Die bei der Inversion wirkenden Gesetze haben DUBRUNFAUT, FREMY, LÖWENTHAL und LENSSEN (459) sowie neuerdings URECH (460) studirt.

Auch Kohlensäure bewirkt nach v. LIPPMANN (461) langsam Inversion, schneller unter Druck oder beim Erwärmen. Schweflige Säure invertirt sehr langsam in der Kälte und bei Gegenwart von Salzen organischer Säuren, stärker in der Wärme (462). Noch schwächer wirkt saures schwefligsaures Calcium, so dass man die conservirende und entfärbende Eigenschaft der Sulfite in der Zuckerbereitung ohne Schaden benutzen kann [MELSENS (475)].

Erhitzt man etwas zu lange oder zu stark mit den Säuren, so erleidet der Invertzucker, d. h. besonders die Lävulose derselben, weitere Zersetzung und färbt sich gelb oder braun. Will man deshalb farblose Invertzuckerlösungen haben, muss man gewisse Bedingungen einhalten, welche u. A. von NICOL (463) und von CLERGET (464) gegeben sind. Nach NICOL löst man 1·25 Grm. Rohrzucker in Wasser zu 200 Cbcm., setzt 10 Tropfen Salzsäure von 1·11 spec. Gew. zu und erwärmt eine halbe Stunde auf 100°. Nach CLERGET (s. a. BITTMANN und REICHARDT sowie CREYDT) setzt man zu 50 Cbcm. Zuckerlösung 5 Cbcm. rauchende Salzsäure und erwärmt 10 Minuten auf 68° C. (s. Invertzucker).

Zahlreiche andere, besonders sauer reagirende Stoffe, speciell Metallsalze, bewirken Inversion. Ebenso verschiedene Fermente (s. Handwörterbuch IV. Bd., pag. 102), besonders das Invertin der Hefe ist wirksam, ferner andere Organismen; verschiedene Mucor-Arten *(Mucor circinelloïdes)* dagegen invertiren den Zucker nicht (465), jedoch mehrere Fermente des Thierkörpers wie Bienenferment, saurer Magensaft etc., Pankreas hingegen ist unwirksam (466).

Beim Invertiren tritt Contraction (z. B. bei einer 25proc. Lösung von 1·00000 auf 0·99462) ein.

Erhitzt man den Zucker energischer mit Säuren, so scheidet er bald Huminsubstanz (469) ab, zugleich entstehen Ameisensäure, Lävulinsäure [TOLLENS und v. GROTE (470), CONRAD] und geringe Mengen von aldehydartigen Substanzen [TOLLENS (471), SESTINI (472)]. Hierbei wirkt die Salzsäure viel energischer, als die Schwefelsäure. Quantitative Untersuchungen über diese Zersetzungen haben CONRAD und GUTHZEIT (473) angestellt. Es sind die anfangs entstandenen Glycosen, welche hierbei zersetzt werden, zuerst wird die Lävulose angegriffen, nachher, besonders mit Salzsäure, auch die Dextrose.

Die Huminsubstanzen sind von CONRAD und GUTHZEIT und besonders von SESTINI (472) genauer untersucht. Letzterer unterscheidet mehrere Stoffe darin und hat u. a. mit Chlor Derivate hergestellt.

Digitized by Google

Ist Phenol gegenwärtig, so tritt dies mit der Huminsubstanz zur pechartigen Masse zusammen [TOLLENS (474)].

Mit Salzsäure oder Schwefelsäure und aromatischen Alkoholen etc. giebt Zucker verschiedene Farbenreactionen (s. u.).

Auch Arsensäure wirkt zersetzend und Färbung bildend (481). Ebenso Osmiumsäure, Vanadinsäure, welche hierbei z. Thl. reducirt werden, und Oxalsäure (482).

f) Wirkung von alkalischen Substanzen.

Kalium und Natrium zersetzen den Rohrzucker beim Erhitzen.

Natriumamalgam scheint ohne Einfluss auf Zuckerlösungen zu sein.

Verdünnte Alkalilauge ist bei kurzem Aufkochen ohne Wirkung, bei lange dauerndem Erhitzen dagegen wirkt sie nach MICHAELIS (483) u. A. zersetzend, ähnlich auch kohlensaures Kali, nach neueren Untersuchungen (485) dagegen tritt mit verdünnter Kalilauge keine Veränderung ein.

Mit Kaliumhydroxyd und wenig Wasser erhitzt, entwickelt Rohrzucker Wasserstoff und bildet Kohlensäure, Aceton, Ameisensäure, Essigsäure, Metacetonsäure (Propionsäure?) und schliesslich Oxalsäure (GAY-LUSSAC, GOTTLIEB) (486).

Beim Erhitzen mit Kali (487) oder mit Baryt und wenig Wasser tritt nach SCHÜTZENBERGER (488) reichliche Milchsäurebildung (60§ des Zuckers) ein, bei Gegenwart von viel Wasser wirken die alkalischen Erden nicht zersetzend.

Kalkmilch ist selbst beim Aufkochen ohne sichtbare Wirkung auf Zuckerlösungen, doch bringt tagelanges Erhitzen erhebliche Zersetzung hervor (1119). Bei trockner Destillation von 1 Thl. Zucker mit 3—8 Thln. Kalk entstehen neben viel Gasen flüchtige Produkte, welche hauptsächlich Aceton und ketonartige Stofte, Metaceton, $C_6H_{10}O$, und Isophoron, $C_9H_{14}O$, enthalten [FREMY, GOTTLIEB, LIÈS-BODARD, BENEDICT, PINNER (489, 486)].

Im Rückstande vom Destilliren mit Kalk ist eine nicht näher charakterisirte Säure, $C_6H_{10}O_5$, enthalten (489a).

Strontian wirkt in wässriger Lösung ebensowenig zersetzend auf Zucker wie Kalk (s. Saccharate).

Ammoniakgas wirkt bei 150° auf Zucker ein und bildet braune, amorphe Produkte, welche mit Alkali kein Ammoniak entwickeln (490). Aehnlich wirken Ammoniaklösungen bei langem Stehen oder beim Erhitzen auf 150°. Die Produkte halten 18—20§ Stickstoff (491).

Bei gewöhnlicher Temperatur wird Ammoniak absorbirt, dunstet jedoch allmählich zum grössten Theil wieder fort (172a).

Aethylbromür und Kali sollen bei tagelangem Erhitzen Aethylglycose (Diäthylglycosan), $C_{10}H_{18}O_5$, liefern, ein bitteres, in Wasser fast unlösliches Oel (492).

g) Gährungserscheinungen.

Rohrzucker ist der Alkohol-, Michsäure-, Mannit- und Schleim-Gährung fähig.

Zwar wohl nicht als solcher, sondern, nachdem er invertirt, d. h. in Dextrose und Lävulose umgewandelt ist, welche »Inversion« durch die betreffenden Gährungsorganismen ausgeführt wird.

S. über Gährungserscheinungen, Gährungsprodukte, Gährungsfermente u. s. w. Handwörterb. IV, pag. 279 ff.

Bei Gegenwart von Kalk gährt Rübensaft nicht, und kalkhaltiger

Rübensaft hält sich lange unverändert (488a, 493), so dass man ihn aufspeichern oder wie in französischen Fabriken von einzelnen kleinen Saftgewinnungsfabriken durch Röhrenleitungen zur weiteren Verarbeitung in eine Centralfabrik befördern kann.

h) Ueber das Verhalten des **Rohrzuckers** gegen die Einwirkung von **Elektricität**, s. LANDOLT (439a).

Verbindungen des Rohrzuckers.

a) **mit Basen. Saccharate.**

Rohrzucker-Kali, $C_{12}H_{21}O_{11}K$.

Rohrzucker-Natron, $C_{12}H_{21}O_{11}Na$, werden nach PFEIFFER u. TOLLENS (496), SOUBEIRAN (494) und BRENDECKI (495) aus mit Kali resp. Natron vermischter Zuckerlösung mit Alkohol als halbflüssige, mit neuem Alkohol feste, zuletzt hart werdende Massen gefällt. Stark alkalisch, in Wasser sehr leicht löslich, durch Kohlensäure sofort zersetzbar.

Baryumsaccharate, $C_{12}H_{22}O_{11}$, BaO.

Entsteht beim Zusammenbringen der in wenig Wasser gelösten Bestandtheile (494, 495, 497) und krystallisirt aus einer warmen Lösung in glänzenden Blättchen, Schuppen oder Nadeln, welche in 47·6 Thln. Wasser von 15° und 43·5 Thle. Wasser von 100° löslich sind und wie alle Saccharate durch Kohlensäure in Carbonat und freien Zucker zerlegt werden.

BRENDECKE beschreibt weiter ein Saccharat mit halb so viel Baryt.

Strontiumsaccharate. Es sind mit Sicherheit das **Monostrontiumsaccharat**, $C_{12}H_{22}O_{11}$, SrO, und das **Distrontiumsaccharat**, $C_{12}H_{22}O_{11}$, 2SrO (498) bekannt. Letzteres scheidet sich in schwerem körnigen Zustande ab, wenn man in siedende Zuckerlösungen (s. o. Melasse-Entzuckerung) auf je 1 Mol. Zucker, 2—3 Mol. Strontiumhydroxyd einträgt. Es ist in kochendem, Strontian haltendem Wasser schwer löslich, wird nach SCHEIBLER (499) von kaltem Wasser in auskrystallisirendes Strontiumhydroxyd und eine Lösung von Zucker und Monostrontiumsaccharat zerlegt.

Das **Monostrontiumsaccharat** krystallisirt aus einer Lösung der Bestandtheile, falls man etwas derselben Substanz einbringt, in weichen Krystallen, $C_{12}H_{22}O_{11}$, $SrO + 5H_2O$ (500).

Calciumsaccharate (501, 502, 193, 503, 504).

Kalk löst sich in beträchtlicher Menge in einer Zuckerlösung zu einer stark alkalischen Flüssigkeit. Erhitzt man diese zum Sieden, so erhält man als gallertartigen Niederschlag

Tricalcium-Saccharat, $C_{12}H_{22}O_{11}$, $3CaO + 3H_2O$ (502) oder $4H_2O$. Dies ist in wenigstens 200 Thln. heissen Wassers löslich, in kaltem Wasser etwas mehr, in Alkohol fast gar nicht löslich. **Trisaccharat** in körniger Form erhält man beim Eintragen und Rühren von Kalkpulver in 10proc. Zuckerlösung (s. Melassen-Entzuckerung nach STEFFENS). Auch heim Schütteln schwach alkoholischer Zuckerlösungen mit Kalk.

Dicalciumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11}$, $2CaO + 2H_2O$ und

Monocalciumsaccharat, $C_{12}H_{22}O_{11}$, CaO, erhält man heim Fällen von mit Kalk in entsprechenden Mengen versetzten Zuckerlösungen mittelst Alkohol als gallertartige, z. Thl. etwas körnige Niederschläge, welche sich in kaltem Wasser lösen und beim Kochen z. Thl. in niederfallendes **Trisaccharat** und freien Zucker (oder Monosaccharat) gespalten werden.

Lässt man dann die Flüssigkeit erkalten, so löst sich das **Trisaccharat** wieder in dem freien Zucker, (besonders leicht, wenn noch ein Ueberschuss von letzterem vorhanden ist). BENEDIKT (507) erhielt $C_{12}H_{20}CaO_{11}$ durch Fällen einer mit Chlormagnesium versetzten Lösung von Kalk in Zuckerwasser, von welcher die hierdurch gefällte Magnesia abfiltrirt war, mit Alkohol.

v. LIPPMANN (506) erhielt $C_{12}H_{22}O_{11}$, $CaO + 2H_2O$ und $C_{12}H_{22}O_{11}$, 2CaO, letzteres in Krystallen.

SOUBEYRAN (507) beschreibt u. a. ein 20 § enthaltendes Saccharat, welches, wenn es kein Gemenge mehrerer Verbindungen ist, $(C_{12}H_{22}O_{11})_2$, 3CaO sein kann. Ein sechsbasisches Saccharat hat HORSIN-DÉON (1120) erhalten (die betreffenden Formeln sind etwas unklar).

Alle diese Saccharate werden durch **Kohlensäure** in **Calciumcarbonat**, welches ausfällt und abfiltrirt werden kann, und **freien Zucker** zerlegt.

Digitized by Google

Nach BOIVIN und LOISEAU (509) existiren Verbindungen von Calciumsaccharat mit Calciumcarbonat, ferner soll ein Theil des Kalkes durch Alkalien vertretbar sein. Nach BARRESWILL löst Zuckerkalk etwas kohlensaures Calcium.

Trockener Zuckerkalk zersetzt sich beim längeren Lagern unter Zerstörung des Zuckers (über die Haltbarkeit von kalkhaltigen Zuckerlösungen s. u.).

Ob Magnesiumsaccharate existiren, ist ungewiss, BENEDICT (505) stellt es in Abrede. S. u. a. HARPERATH (508a).

Blei-Saccharate.

Zuckerlösung wird durch Bleizucker oder Bleiessig nicht gefällt, wohl aber durch Bleiessig und Ammoniak, hierbei entsteht

Tribleisaccharat, $C_{12}H_{16}Pb_3O_{11}$ (509), ferner existirt

Das Dibleisaccharat, $C_{12}H_{18}Pb_2O_{11}$ (510).

Bleioxyd fällt nach DUBRUNFAUT (510) aus Zuckerlösungen beim Digeriren Nädelchen von Dibleisaccharat.

Eisensaccharat.

Eisen, sowie Eisenoxydhydrat lösen sich etwas in Zuckerlösung und leicht, falls zugleich Alkali zugegen ist. Versetzt man Eisenchlorid mit Alkali, so löst sich bei Gegenwart von Zucker der erst entstandene gallertartige Niederschlag im Ueberschuss von Alkali auf und lässt beim Abdampfen amorphes Saccharat *(Ferrum saccharatum)*. Durch Dialyse kann man das Alkali z. Th. entfernen.

Kupfersaccharat.

Kupfervitriol giebt bei Gegenwart von Zucker mit Alkali blaue, im Ueberschuss lasurblau lösliche Niederschläge.

Aehnlich wie Eisen- und Kupferhydroxyde werden auch andere Metalloxyde bei Gegenwart von Zucker von überschüssigem Alkali in Lösung gehalten (513), phosphorsaures Kupferoxyd u. a. aber nicht.

Verbindungen des Rohrzuckers mit Säuren. Sog. Nitrosaccharose oder Salpetersäure-Ester, $C_{12}H_{18}O_{11}(NO_2)_4$, ist oben schon angeführt.

Arsenige Säure bildet die Verbindung $C_{12}H_{22}O_{11}As_2O_3$.

Chlorsulfonsäure liefert (204) ein Gemenge der Chlorsulfonsäuren und Sulfonsäuren der Dextrose und Lävulose.

Acetylverbindungen entstehen beim Erwärmen von Rohrzucker mit Essigsäure-Anhydrid (514) und mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natrium (515).

So entstehen

Rohrzucker-Monoacetat, $C_{12}H_{21}O_{10}$, $C_2H_3O_2$ und

Rohrzucker-Tetracetat, $C_{12}H_{18}O_7(C_2H_3O_2)_4$.

Rohrzucker-Hexa-, Hepta-, und Octacetat.

Es sind, mit der eingetretenen Zahl Essigsäuregruppen zunehmend, in Wasser stets weniger, in Alkohol und Aether mehr lösliche Verbindungen, welche durch Erwärmen mit verdünnten Säuren und Alkalien zerlegt werden, dann aber keinen Rohrzucker wieder liefern. Octacetyl-Rohrzucker, $C_{12}H_{14}O_3(C_2H_3O_2)_8$, bildet nach HERZFELD und NIEDSCHLAG bei 67° schmelzende Nadeln (515a), welche bitter schmecken (1123).

Mit Benzoylchlorid und Natron liefert Rohrzucker krystallinisches Rohrzucker-Hexabenzoat, $C_{12}H_{16}O_5(C_7H_5O_2)_6$ (516).

Beim Erhitzen von Rohrzucker mit organischen Säuren mancherlei Art entstehen esterartige Verbindungen, welche wahrscheinlich z. gr. Thl. der Dextrose oder Lävulose zugerechnet werden müssen (517).

Verbindungen mit Salzen.

Hier mögen die Verbindungen mit Kochsalz und mit Borax angeführt werden. Erstere ist krystallisirt, $C_{12}H_{22}O_{11}$, NaCl (518), letztere gummiartig (519). Ferner existiren Verbindungen mit Jodnatrium, Chlorkalium, Kupfersalzen, Quecksilbersalzen etc.

Reactionen des Rohrzuckers.

a) Rechtsdrehung der Ebene des polarisirten Lichtes, Inversion mit Säuren.

b) Gährfähigkeit mit Hefe.

c) Indifferenz gegen FEHLING'sche Lösung, Wismuthnitrat etc.

d) Indifferenz gegen Kali oder Natron.

e) Nach dem Invertiren (durch gelindes Erwärmen mit etwas Salzsäure) findet Reduction von FEHLING'scher Lösung und Gelbfärbung mit Alkali statt.

f) Concentrirte Schwefelsäure schwärzt sofort.

g) Phenylhydrazin.

Mit FISCHER's Reagens (259) wird nach 30—40 Minuten Phenyl-Glycosazon abgeschieden (s. Dextrose).

h) Mengt man Rohzuckerlösungen mit etwas einer alkoholischen Lösung von α-Naphtol, Thymol, Phloroglucin, Resorcin und dann mit conc. Salzsäure oder Schwefelsäure, so zeigen sich violette oder rothe Farbenreactionen, indem die entstehende Huminsubstanz mit den Phenolen in Action tritt: IHL (253), MOLISCH (254), s. a. (474).

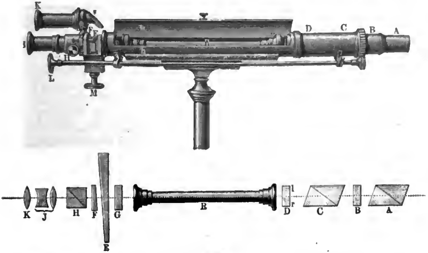
Auch mit Diphenylamin, Alkohol und Säuren treten rothe und blaue Farbenreactionen ein (1123). S. ferner einige weitere Reactionen (520), s. a. HESSE's Reaction mit Morphin (1114).

Ohne Abscheidung in Substanz und quantitative Untersuchung der letzteren ist schwer ein richtiges Urtheil darüber zu erhalten, ob wirklich Rohrzucker oder aber eine andere ihm ähnliche Zuckerart vorhanden ist.

Quantitative Bestimmung des Rohrzuckers.

a) Durch Polarisation (521).

Mit Benutzung der oben angegebenen Zahlen der specifischen Drehung in LAURENT's Apparat s. o. In der Fabrikpraxis besonders sind Apparate ver-

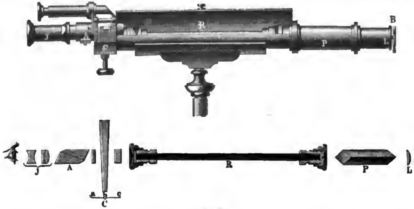


(Ch. 169.)

Zucker-Polarisations-Apparat nach SOLEIL-VENTZKE-SCHEIBLER. Oben: Aeussere Ansicht. *I* Beobachtungsfernrohr, *K* Scalenbeobachtungsrohr, *s* Spiegel über der Scala. *M* Knopf zum Einstellen der Farbengleichheit. *L* Knopf zum Compensiren der Farben. *R* Rohr mit Zuckerlösung. Unten: Schematisch die optisch wichtigen Theile. *C* Polarisirender Nicol. *H* Analysirender Nicol. *D* Doppelplatte aus rechts- und linksdrehendem Quarz. *G* Quarzplatte. *EF* Quarzkeile, entgegengesetzt der Platte *G* drehend. *A* Nicol und *B* Quarzplatte des Farben-Compensators. *JK* Linsen des Beobachtungs-Fernrohres.

Digitized by Google

breitet, welche bei Abwägung bestimmter Mengen Rohsubstanz direkt den Procentgehalt abzulesen gestatten. Es sind dies die nach SOLEIL'schem Prinzip von VENTZKE und besonders SCHEIBLER construirten Farben-Quarzkeil-Apparate (Fig. 169) und der sehr empfehlenswerthe von SCHMIDT und HÄNSCH mit JELLET-CORNU'schem Prisma hergestellte Quarzkeil-Halbschattenapparat (526a) (Fig. 170).



(Ch. 170.)

Halbschatten-Zuckerpolarisations-Apparat von SCHMIDT und HÄNSCH. Oben: Aenssere Ansicht. *I* Beobachtungsfernrohr, darüber Scalenheobachtungsrohr mit Spiegel über der Scala. *C* Knopf zum Einstellen der gleichen Besehattung. *R* Rohr mit Zuckerlösung. *B* Vorrichtung zum Beseitigen von Farbenspuren, sie wird jetzt dureh eine im Ocular befindliche Platte aus chromsaurem Kalium entbehrlich gemacht. Unten: Schematisch die optisch wichtigen Theile. *P* Polarisirender Nicol besonderer Construction. Die von der Flamme angewandte Hälfte desselhen ist axial in 2 Theile zerschnitten, welehe gegeneinander etwas gedreht und in dieser Lage naeh dem Ahschleifen an einander gekittet sind, so dass die Hauptschnitte der beiden Hälften des Gesichtsfeldes etwas differiren. *A* Analysirender Nicol, jetzt meist ein kurzes, rechtwinkliges, GLAN'sches Prisma. *c* Quarzplatte, *ba* Quarzkeile von *c* entgegengesetzter Drehung. *I* Linsen des Beobachtungsfernrohres eventuell mit Chromat-Platte.

26·048 Grm. (das Normal-Gewicht) an Rohzucker oder zuckerhaltiger Substanz werden abgewogen, zu 100 Cbcm. gelöst, filtrirt und in 2 Dm. langer Röhre polarisirt; ist der Zucker rein, muss man die Skala um 100 Theilstriche verschieben, um durch den an der Skala befestigten Quarzkeil Tilgung der Drehung des Rohrzuckers und den Anfangszustand der Apparate, d. h. Gleichheit der Farbe oder der Helligkeit der beiden Hälften des Gesichtsfeldes, zu erlangen.

Für die in Frankreich und Belgien gebräuchlichen ursprünglichen DUBOSQ-SOLEIL'schen Apparate ist das Normalgewicht, welches 100° entspricht, 16·35 Grm. reiner Zucker.

Braucht man die Skala nur um 90, 70, 30 Theilstriche (sogen. Grade) zu verschieben, so sind in der angewendeten Zuckersubstanz neben Wasser und optisch indifferenten Stoffen nur 90, 70, 30 Procente Rohrzucker vorhanden.

1 »Grad« des SOLEIL-VENTZKE-SCHEIBLER'schen Apparates sowie des Halbschattenapparates von SCHMIDT und HÄNSCH ist gleich 0·346 wirklichen Kreisgraden.

1 »Grad« der in Frankreich gebräuchlichen Apparate mit der Skala, wie sie SOLEIL ursprünglich construirt hatte, ist gleich 0·2167 wirklichen Kreisgraden.

Tabellen über die Mengen Zucker, welche je 1 Theilstrich oder »Grad« der verschiedenen Apparate entsprechen, hat MATEGCZEK berechnet (522).

Digitized by Google

1 Grad der deutschen Apparate zeigt ca. 0·26048 Grm. Rohrzucker in 100 Cbcm. an.

Der Zucker im Rübensaft wird durch Polarisation bestimmt, nachdem man auf 100 Cbcm. Saft 10 Cbcm. Bleiessig zugegeben und filtrirt hat. Mit Berücksichtigung dieser Vermehrung des Volums um $\frac{1}{10}$ kann man dann durch Anwendung der BIOT'schen Formel $(\alpha)D = \frac{\alpha \cdot 100}{c \cdot l}$, oder vielmehr des hieraus erhaltenen Ausdruckes $c = \frac{\alpha \cdot 100}{66{\cdot}5 \cdot l}$, den Gehalt in 100 Cbcm. (c nach LANDOLT's Bezeichnung) und durch Division mit dem specifischen Gewichte des Saftes den Procentgehalt finden. Oder aber man benutzt die Tabellen, welche aus der Ablesung am SCHEIBLER-schen Apparat direkt die Zuckerprocente finden lassen. Solche Tabellen sind u. A. von ZABEL (523), OSWALD und neuerdings mit Berücksichtigung der je nach der Concentration etwa variirenden specifischen Drehung des Rohrzuckers von SCHMITZ (524) gegeben und in den Büchern über Zuckerfabrikation (525) und Zuckeranalyse (526) vorhanden.

Ueber Zuckerbestimmung in Rübenbrei durch die sogen. Alkoholmethoden s. (3), diese »Alkoholbreimethoden« scheinen die »Saftpolarisation« zu verdrängen.

Wenn neben Rohrzucker andere drehende Substanzen gegenwärtig sind, kann man, falls jene anderen Substanzen von Säure optisch nicht verändert werden, erst das Normalgewicht zu 100 Cbcm. auflösen und polarisiren, dann den Rohrzucker dieser Lösung invertiren, nachher wieder ablesen und aus der durch Inversion bewirkten Differenz oder Minusdrehung auf die gegenwärtig gewesene Menge Rohrzucker schliessen.

CLERGET (334) giebt Tabellen, welche nach folgender Formel berechnet sind:

$$z = \frac{a \cdot 100}{144 - \frac{t}{2}}, \quad \text{bei } 20° = \frac{a \cdot 100}{134},$$

worin z die Zuckerprocente, a die Polarisationsverminderung gegenüber der Ablesung vor der Inversion oder auch die Summe der ursprünglichen Rechtsgrade und der nachherigen Linksgrade, t die Temperatur beim Ablesen ist. TUCHSCHMIDT (346) gab eine sehr ähnliche Formel.

Nach CLERGET's Methode, welche bis heute angewandt wird, setzt man zu 50 Cbcm. Zuckerlösung 5 Cbcm. rauchende Salzsäure und erwärmt im Wasserbade auf 68° C., welche Temperatur man noch 10 Minuten einwirken lässt.

CREYDT (335) fand kürzlich, dass unter Bedingungen der Inversion, wie sie (in geringer Modificirung der CLERGET'schen Methode) REICHARDT und BITTMANN (335) angegeben haben [deutsches Normalgewicht (26·048 Grm.), Zucker auf 100 Cbcm., Erwärmen von 50 Cbcm. dieser Lösung mit 5 Cbcm. conc. Salzsäure auf 68°, Auffüllen auf 100 Cbcm.], je 100 Grad ursprüngliche Rechtsdrehung bei 20° nicht 134 Graden, sondern 132 Graden Polarisationsverminderung entsprechen, und es ist zu bemerken, dass die ursprünglichen Formeln von CLERGET und TUCHSCHMIDT sich auf Lösungen mit den Normalgewichten der französischen Apparate, d. h. 16·35 Grm. Zucker auf 100 Cbcm. beziehen [s. a. GUBBE (339)].

b) Durch FEHLING'sche Lösung nach der Inversion.

Man invertirt am besten nach NICOL's Vorschrift (s. oben Invertzucker), neutralisirt mit kohlensaurem Natron und prüft mit FEHLING'scher Lösung unter Anwendung der bei Invertzucker und Dextrose gegebenen Regeln. Nach SOXHLET (527) entsprechen 100 Cbcm. unverdünnte FEHLING'sche Lösung 0·4941 Grm. Invertzucker oder 0·4694 Grm. Rohrzucker.

Meissl hat Tafeln zur gewichtsanalytischen Kupferbestimmung gegeben (528). Ueber Complicationen durch Gegenwart verschiedener anderer Zuckerarten neben Rohrzucker siehe besonders Herzfeld (529), Kjeldahl (530) u. A., ferner (530).

c) Durch das specifische Gewicht.

Natürlich nur bei reinen Lösungen von Rohrzucker anwendbar (s. o.). Man benutzt das Brix'sche Saccharimeter (s. pag. 82). Sind neben Rohrzucker andere Kohlenhydrate gegenwärtig, so erfährt man, da diese anderen Stoffe annähernd dieselbe Einwirkung auf die Erhöhung des spec. Gew. haben, die Summe von Zucker und anderen Stoffen (Zucker + Nichtzucker oder allgemein Trockensubstanz) in Procenten oder Graden nach Brix.

d) Andere Methoden.

Man hat versucht, das Brechungsvermögen von Zuckerlösungen mit dem Abbe'schen Refractometer (531) zu bestimmen, ferner die Tropfengrösse von Zuckerlösungen (532), die elektrische Leitungsfähigkeit (533) von Zuckerlösungen, die eintretende Contraction (534) von Zuckerlösungen beim Invertiren etc. zu quantitativen Bestimmungen zu benutzen, doch ist keine dieser Methoden zu nennenswerther Anwendung gelangt.

2. Milchzucker.

Lactose. Lactobiose (535) wohl auch einzeln Lactine genannt, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$. Der alte Name Milchzucker ist allen anderen vorzuziehen.

Möglicherweise ist, nach dem Verhalten zu Fehling'scher Lösung zu schliessen, wobei 2 Milchzuckergruppen obiger Formel soviel Kupferoxydul reduciren, wie 3 Mol. Dextrose, die verdoppelte Formel $C_{24}H_{44}O_{22} + 2H_2O$ richtiger [Tollens, s. a. Herzfeld (1126)].

In der Milch der Säugethiere und der Menschen und durch Abdampfen der Molken in Krystallen gewinnbar. Seit langer Zeit bekannt [ältere Literatur (536)].

Soll auch im Pflanzenreich in den Früchten des Sapotillier *(Achras Sapota)* von Martinique vorkommen (537).

In der Frauen-, Schaf-, Ziegen-, Kuhmilch sind 3—5%, in der Eselinnenmilch gegen 6%, der Stutenmilch noch etwas mehr Milchzucker (538).

Gewinnung aus den durch Labwirkung erhaltenen Molken durch Aufkochen, Filtriren und Abdampfen, worauf unreiner Milchzucker krystallisirt, welcher durch Umkrystallisiren in farblosen grossen Krystallen gewonnen wird. Mit Vortheil reinigt man hierbei die Flüssigkeiten durch Zusatz von schwefelsaurer Thonerde und Kreide (539).

In der Milch ist möglicherweise neben dem Milchzucker noch ein anderes Kohlenhydrat vorhanden, worauf Beobachtungen von Ritthausen (540) und von Schmöger (541) deuten, dies ist nach Landwehr (542) thierisches Gummi (s. d.).

Der gewöhnliche Milchzucker (Modification α) bildet grosse, rhombische, hemiedrisch ausgebildete Krystalle vom spec. Gew. 1·53—1·54 nach verschiedenen Angaben.

Er löst sich langsam in 6 Thln. kaltem Wasser, schneller in 2½ Thln. oder weniger kochendem Wasser und krystallisirt z. Th. nur langsam aus, indem theilweise Uebersättigung stattfindet.

Die normale, constante spec. Drehung ist nach Schmöger (543) bei 20° $(\alpha)D = 52{\cdot}53°$ und wird bis zu 36 Grm. auf 100 Cbcm. nicht durch wachsende Concentration der Flüssigkeit beeinflusst, aber wohl verringert sie sich durch steigende Temperatur.

Gleich nach erfolgter Lösung dreht Milchzucker 8/5 mal stärker (Birotation) als nach 24 Stunden oder nach dem Aufkochen (544).

Löst man Milchzucker in Wasser und dampft auf dem Wasserbade unter Rühren zur Trockne, so bleibt wasserfreier, nicht hygroskopischer Milchzucker (Modification γ), $C_{12}H_{22}O_{11}$, zurück, welcher nicht die normale Drehung und auch nicht Birotation, sondern eine 5/8 Mal geringere Drehung (Halbrotation nach SCHMÖGER) zeigt, nach 24 Stunden aber zeigt sich normale Drehung.

Wird fester Milchzucker bei 130° entwässert, so bleibt ein hygroskopisches Anhydrid, welches gleich nach dem Auflösen Birotation, später normale Drehung zeigt (Modification β).

Bei schnellem Eintrocknen kleiner Mengen von Milchzuckerlösung bei 100° in Berührung mit porösen Körpern scheint noch eine andere Modification des Anhydrids zu entstehen, welche gelöst sofort normal dreht (543).

Mit Natron versetzte Milchzuckerlösung dreht weniger als neutrale, gleich concentrirte Lösung (543).

Zahlreiche spec. Gewichtsbestimmungen von Milchzuckerlösungen bestimmten Gehaltes hat SCHMÖGER ausgeführt (545).

Ueber Verbrennungs- und Lösungswärme des Milchzuckers s. o. (55, 56).

a) Verhalten beim Erhitzen.

Bei 130° entwässerter Milchzucker ist noch fast weiss, bei 170—180° färbt er sich unter Wasserverlust und geht in sogen. Lactocaramel, $C_6H_{10}O_5$ (546) über, eine amorphe braune, leicht in Wasser, nicht in Weingeist lösliche Substanz, welche mit Bleioxyd und Kupferoxyd Verbindungen liefert.

Bei 203·5° (in kleiner Menge am Thermometer im Luftbade) schmilzt der Milchzucker zur braunen Masse, welche sich beim stärkeren Erhitzen unter Kohleabscheidung weiter zersetzt (546).

b) Verhalten zu Wasser. Lösungen von Milchzucker färben sich im zugeschmolzenen Rohr bei 90—100° und noch mehr bei 180—200°, es bildet sich eine durch Alkohol fällbare Glycose, s. VOHL (547), und ferner neben Kohlensäure und anderen Stoffen wenig Brenzkatechin [HOPPE-SEYLER (548), MUNK (549)].

c) Verhalten zu Säuren. Hydrolyse, sogen. Inversion.

Mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wird Milchzucker unter Aufnahme von H_2O umgewandelt, indem Galactose und Dextrose entstehen,

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O = \underset{\text{Galactose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Dextrose.}}{C_6H_{12}O_6},$$

welche beide abgeschieden sind (550).

Hierbei erhöht sich das Drehungsvermögen [RINDELL (551)], sowie das Reductionsvermögen. Die Hydrolyse verlangt einige Stunden.

Bei stärkerer Einwirkung von Säuren, besonders Salzsäure, entsteht nach RODEWALD und TOLLENS (552) neben Ameisensäure und Humin Lävulinsäure.

Concentrirte Schwefelsäure schwärzt Milchzucker in der Kälte nicht.

Mit conc. Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht amorphes Milchzucker-Trinitrat und krystallisirtes Milchzucker-Pentanitrat (553).

Organische Säuren sind bei kurzem Erhitzen ohne Einfluss, bei langem Erhitzen bilden sie Esterarten des Milchzuckers oder aber der Galactose und der Dextrose (554).

d) Oxydation.

Sauerstoff und Ozon sind in der Kälte ohne Einfluss (555). Bei Gegenwart von Platinschwamm wirkt Sauerstoff in der Hitze oxydirend (556). Uebermangansäure in alkalischer Lösung oxydirt leicht (557). Chromsäure bildet u. a. Aldehyd (558).

Digitized by Google

Salpetersäure invertirt erst und bildet dann aus der Galactose Schleimsäure, aus der Dextrose Zuckersäure (559). Von Schleimsäure erhält man 36—40% des Milchzuckers (560). Erhitzt man länger, so bildet sich Weinsäure, Oxalsäure etc.

Kupferoxyd in alkalischer Lösung wird zu Kupferoxydul reducirt, hierbei entstehen nach BÖDECKER und STRUCKMANN (561) zwei amorphe Säuren, Gallactinsäure, $C_{14}H_{10}O_9$, und Pectolactinsäure, $C_{16}H_{16}O_{12}$, von welchen zahlreiche amorphe Salze beschrieben sind, letztere reducirt FEHLING'sche Lösung noch.

Kupferoxydhydrat liefert u. a. Milchsäure und Glycolsäure (562).

Auch andere leicht reducirbare Metalloxyde wirken oxydirend.

Chlor oder Brom mit Silberoxyd liefern mit Milchzucker Lactonsäure oder besser Galactonsäure (563) (von HLASIWETZ und BARTH zuerst Isodiglycoläthylensäure genannt), $C_6H_{12}O_7$.

Jod und doppelt kohlensaures Natron liefern wenig Jodoform (453).

e) Verhalten zu den Alkalien etc.

Alkalien färben den Milchzucker in Lösung sehr leicht gelb.

Hierbei entstehen neben anderen Stoffen Milchsäure (564) und Brenzkatechin.

Kalk bildet aus Milchzuckerlösung bei längerem Stehen Isosaccharin und Metasaccharin (565).

Ammoniak bildet beim Erhitzen braune, amorphe, stickstoffhaltige Produkte (490).

Anilin wirkt nach R. SACHSSE (566) beim Erhitzen unter Wasserentwicklung ein und bildet 2 Produkte, $C_{30}H_{49}NO_{21}$ und $C_{36}H_{54}N_2O_{20}$, welche krystallisirt sind und FEHLING'sche Lösung reduciren.

f) Gährung (s. Handwörterbuch IV, pag. 279).

Milchzucker gährt nur schwierig und langsam (wahrscheinlich gar nicht. STONE und TOLLENS) mit Hefe, nach BERTHELOT (567) gährt er nur nach dem Invertiren, in der Milch erleidet er sehr leicht Milchsäure-Gährung (568). Mit den eigenthümlichen gemengten Kumys- oder Kefirfermenten (569) geht der Milchzucker der Milch leicht in Alkoholgährung über; wie mir scheint, ist in diesen gemischten Fermenten ein den Milchzucker invertirendes vorhanden, welches der ebenfalls darin vorhandenen Hefe das Gährmaterial vorbereitet.

VIETH giebt an, dass Milchzucker durch Spaltpilze rasch in alkoholische Gährung übergeführt wird.

Verbindungen des Milchzuckers.

Ausser den oben angedeuteten Derivaten mit Salpetersäure, organischen Säuren und Anilin sind folgende bekannt:

Chlorsulfonsäure (204) liefert mit wasserfreiem Milchzucker krystallisirtes Dextrose-Tetra-Schwefelsäure-Chlorid, $C_6H_7O(SO_4H)_4Cl$ (s. Dextrose).

Acetate entstehen bei Einwirkung von Essigsäure-Anhydrid und essigsaurem Natron (570).

Milchzucker-Tetracetat $C_{12}H_{18}O_7(C_2H_3O_2)_4$, zerfliessliche Körner.

Milchzucker-Hexacetat, $C_{12}H_{16}O_5(C_2H_3O_2)_6$; Krystalle.

Milchzucker-Octacetat, $C_{12}H_{14}O_3(C_2H_3O_2)_8$, Krystalle von 86° Schmp. (52°) (570). $(\alpha)D = +31°$.

Letzteres will DEMOLE (46) aus vorher invertirtem Milchzucker erhalten und somit Recomposition des Milchzuckers bewirkt haben. Hiergegen wendet sich BERTHELOT (46), welcher die vorhergegangene vollständige Inversion nicht für bewiesen hält. Nach HERZFELD (1126) liefert Milchzucker-Acetat bei der Zersetzung mit Baryt keinen Milchzucker wieder.

Digitized by Google

Saccharate.

Milchzucker-Natrium und -Kalium (316), $C_{12}H_{21}O_{11}Na$ und $C_{12}H_{21}O_{11}K$, werden als amorphe, leicht zersetzliche Niederschläge beim Zusammenbringen von alkoholischen Lösungen von Milchzucker und Natron resp. Kali erhalten und ebenfalls durch Fällen der gemengten wässrigen Lösungen mit Alkohol (435).

Milchzucker-Calcium, -Barium und -Blei haben Brendeke u. A. durch Lösen der betreffenden Basen in Milchzuckerlösung und Fällen mit Alkohol gewonnen.

Mit anderen Basen mögen ebenfalls Verbindungen existiren, weil Milchzucker die Fällung von Kupferoxyd, Eisenoxyd u. s. w. durch überschüssiges Alkali verhindert.

Mit Phenylhydrazin (1 Thl. Milchzucker, $1\frac{1}{2}$ Thl. salzsaures Phenylhydrazin, 2 Thle. essigsaures Natron, 30 Thln. Wasser) entsteht bei $1\frac{1}{2}$stündigem Erhitzen die von Fischer (571) Phenyllactosazon genannte Verbindung $C_{24}H_{32}N_4O_9$, welche sich beim Abkühlen in kugligen Aggregaten von gelben Nadeln abscheidet. Schmp. 200°. In 80—90 Thln. heissem Wasser ist es löslich.

Mit sehr verdünnter Schwefelsäure bildet es das Anhydrid, $C_{24}H_{30}N_4O_8$, welches auch in heissem Wasser fast unlöslich ist und bei 223—224° schmilzt.

Reactionen des Milchzuckers.

Die qualitativen Reactionen gegen Natriumhydroxyd, Fehling'sche Lösung, andere Metallsalzlösungen sind dieselben wie diejenigen der Dextrose, mit Phenylhydrazin nach E. Fischer (571) geprüft, giebt Milchzucker nicht während der Erhitzung, sondern erst beim Erkalten feine, gelbe Nadeln, $C_{24}H_{32}N_4O_9$, von 200° Schmp. Zu beachten ist auch die leichte Krystallisirbarkeit des Milchzuckers und die beim Oxydiren mit Salpetersäure entstehende Schleimsäure. Mit Bleizuckerlösung gekocht und dann mit wenig Ammoniak versetzt, giebt Milchzucker erst eine gelbe Farbe, dann entsteht ein kirsch- oder kupferrother Niederschlag (141, 200).

Quantitativer Nachweis.

A. Durch Polarisation.

Auf gewöhnliche Weise mit Anwendung der oben gegebenen Zahlen. Klärung der zu prüfenden Flüssigkeiten ist unumgänglich, aber bei der Milch nicht ganz leicht. Hoppe-Seyler (572) klärt mit Bleizucker, Schmöger (573) mit Essigsäure und Bleiessig, sowie mit Phosphorwolframsäure, Wiley (574) mit Quecksilbersalzen. Nach Schmöger sind die Resultate etwas wechselnd.

B. Durch Fehling'sche Lösung.

Auf ganz analoge Weise wie bei Dextrose beschrieben. Wie bei jener sind auch beim Milchzucker von Rigaud, Städeler und Krause, Bödecker (561), H. Schiff (575), G. Kühn u. A. verschiedene Mengen Milchzucker als 1 Cbcm. Fehling'scher Lösung entsprechend angegeben worden, und dies hängt von den Umständen der Titrirung ab.

Genaue Untersuchungen von Rodewald und Tollens (576), sowie Soxhlet (577) haben die Sache geklärt.

Nach Rodewald und Tollens zeigt 1 Cbcm. Fehling'scher Lösung 6·7 Milligrm., nach Soxhlet (577) 6·756 Milligrm. Milchzucker an, wenn Lösungen bestimmter Zusammensetzung, bestimmter Verdünnung und 4 resp. 6 Minuten langes Kochen angewendet werden. Auch gewichtsanalytische Bestimmung ist zu empfehlen. Hierbei finden ähnliche Erscheinungen wie bei

der Maltose statt [s. HERZFELD (1126)]. Ueber Titrirung mit KNAPP's und SACHSSE's Quecksilberlösungen s. SOXHLET (578).

Man kann auch den Milchzucker durch längeres Erhitzen mit Säure invertiren, darauf titriren und die für Dextrose benutzten Zahlen anwenden (576).

3. Maltose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$.

Ptyalose. Nach persönlicher Mittheilung NASSE's ist die ursprünglich aufgestellte »Ptyalose« identisch mit Maltose. Vielleicht ist die Formel eine grössere (1126).

Wie DUBRUNFAUT (579) fand und von O'SULLIVAN (580), E. SCHULZE (581) u. A. bestätigt worden ist, entsteht aus gequollener Stärke neben verschiedenen Dextrinen bei der Einwirkung von Malz nicht, wie früher geglaubt wurde, Dextrose, sondern Maltose.

Ebenso entsteht Maltose aus Stärke mit anderen Fermenten, so mit dem Ptyalin des Speichels (582, 583), mit Pankreas- und Leberferment. Ebenso aus Glycogen mit den genannten Fermenten (584), indem nur wenig Dextrose in diesen Fällen nachgewiesen ist.

Bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Stärke entsteht vorübergehend Maltose (585).

In rohem Stärkezucker und im Stärkesyrup ist neben Dextrose und Dextrin auch Maltose (586), ebenfalls nach O'SULLIVAN (587) im Malz (1—2§).

SOXHLET (588) und HERZFELD haben genaue Vorschriften zur Darstellung gegeben. Nach letzterem (589) verarbeitet man 1 Kilo Kartoffelstärke zu 10 Liter Kleister und digerirt diesen mit einem filtrirten Aufguss von 200 Grm. Darrmalz in 1 Liter Wasser eine Stunde lang bei 57—60°, filtrirt, verdampft zum dünnen Syrup und erhält durch systematisches Behandeln mit Alkohol, welcher das stets gegenwärtige Dextrin fällt und die Maltose löst, Syrupe, welche allmählich krystallisiren, und aus welchen die Maltose durch Absaugen und Umkrystallisiren rein gewonnen wird, s. a. CUISINIER (589a).

Maltose bildet feine weisse, warzig zusammen gruppirte Nadeln, welche in Wasser, sowie Aethyl- und Methylalkohol leicht löslich sind, in Aethylalkohol jedoch etwas schwerer als Dextrose. Das Krystallwasser entweicht langsam bei 100° im Vacuum (590).

Das spec. Drehungsvermögen ist nach MEISSL (591) $(\alpha)_D = 140{\cdot}375 - 0{\cdot}01837\,P - 0{\cdot}095\,T$, worin P den Procentgehalt, T die Temperatur bedeutet. Die so erhaltene Zahl für 10proc. Lösungen bei 20° oder 138·3° stimmt mit den von SOXHLET u. A. gefundenen Zahlen und auch den für $(\alpha)j$ von z. B. O'SULLIVAN und BROWN und HERON (592) gefundenen höheren Zahlen (150·4 nach BROWN und HERON), wenn man sie nach 24:21·54 umrechnet.

Gleich nach der Lösung ist die Drehung geringer als 24 Stunden später (sogen. Halbrotation) (591) (s. SCHMÖGER bei Milchzucker). Arbeitet man mit einer 200 Millim. langen Röhre, so ist jeder abgelesene Drehungsgrad bei 17·5° C. $= 0{\cdot}362$ Grm. $C_{12}H_{22}O_{11}$ in 100 Cbcm.

Mit Kalk soll Maltose Isosaccharin liefern (s. d.).

Mit Salpetersäure liefert Maltose Zuckersäure, mit Chlor und Silberoxyd Glyconsäure (593), mit Brom und Silberoxyd Glyconsäure [früher Maltonsäure genannt (594)], mit Brom und kohlensaurem Zink ist daneben Zuckersäure erhalten worden (594).

Mit Kupferoxydhydrat verhält sich Maltose wie Dextrose (595), ebenso mit Kali (596).

Maltose gährt mit Hefe leicht und vollständig.

Maltosehydrat liefert mit verdünnter Schwefelsäure 98·3—98·9§ ihres Gewichtes an Dextrose. Zur Umwandlung erhitzt man am besten 3 Stunden lang mit 3proc. Schwefelsäure (597).

Maltose reducirt FEHLING'sche und analoge Lösungen schwächer als Dextrose, indem sie nur gegen $\frac{2}{3}$ des von Dextrose abgeschiedenen Kupferoxydules oder Kupfers abscheidet. Nach SOXHLET (598) ist 1 Cbcm. FEHLING'sche Lösung = 0·00778 Grm. Maltoseanhydrid in 1proc. Lösung und = 0·0074 Grm. Maltoseanhydrid, wenn die FEHLING'sche Lösung verdünnt war. Nach BROWN und HERON giebt Maltoseanhydrid nur 60·8§ des von der gleichen Menge Dextroseanhydrid reducirten Kupfers, und nach SOXHLET sind 100 Thle. Maltoseanhydrid = ca. 113 Thle. reducirten Kupfers.

Ueber Bestimmung von Maltose in Gemengen mit Dextrose, Dextrin etc., wie sie in Stärkesyrup u. dergl. vorliegen, vergl. SIEBEN (586).

Wird Maltose vor dem Zusammenbringen mit FEHLING'scher Lösung mit Säure erhitzt, also invertirt, so reducirt sie im Verhältniss 3:5 mehr Kupferoxydul als vorher. Falls man Maltose mit FEHLING'scher Lösung kocht, das reducirte Kupferoxydul abfiltrirt und das Filtrat mit Säure erhitzt, so ist die so erhaltene Flüssigkeit im Stande, aus neuer FEHLING'scher Lösung noch soviel Kupferoxydul zu reduciren, dass dieselbe Menge erhalten wird, welche man bekommt, wenn die Maltose ursprünglich invertirt gewesen ist. Es deutet dies darauf, dass ein Theil der Maltose beim Erhitzen mit FEHLING'scher Lösung in einen nicht reducirenden gummiartigen Körper verwandelt oder aber ein solcher aus Maltose abgespalten wird [HERZFELD (599)], welcher mit Säure wieder reducirend wird.

Essigsaures Kupferoxyd (BARFOED'sche Reagens) wird von Maltose — im Gegensatz zur Dextrose — nicht reducirt (600).

Verbindungen der Maltose.

Maltose-Natrium, $C_{12}H_{21}O_{11}Na$,

Maltose-Calcium, $C_{12}H_{20}O_{11}Ca + H_2O$,

Maltose-Strontium, $C_{12}H_{20}O_{11}Sr + H_2O$ und

Maltose-Baryum, $C_{12}H_{20}O_{11}Ba + H_2O$, sind leicht zersetzlich, amorph und entstehen beim Zusammenbringen von Maltose mit den entsprechenden Basen und Alkohol (589)

Maltose-Acetate.

Das Mono-Acetat, $C_{12}H_{21}O_{10}$, $C_2H_3O_2$, scheint aus Maltose mit Eisessig zu entstehen (593). Das Octo-Acetat, $C_{12}H_{14}O_3$ $(C_2H_3O_2)_8$, entsteht mit Essigsäure-Anhydrid und essigsaurem Natron (589). Letzteres bildet dünne, in Wasser nicht, in Aether und heissem Alkohol leicht lösliche Säulen von $(\alpha)_D = 81·18°$ (589).

Verbindungen mit Chlornatrium, Bromnatrium, Chlorkalium, Borax konnten nicht erhalten werden (589).

Mit Phenylhydrazin (571) entsteht Phenylmaltosazon, $C_{24}H_{32}N_4O_9$, bei $1\frac{1}{2}$-stündigem Erwärmen; es scheidet sich beim Erkalten in gelben, nicht zu Aggregaten vereinigten Nadeln ab, welche bei 206° unter Zersetzung schmelzen, es ist in 75 Thln. kochendem Wasser löslich. Ein Anhydrid ist nicht erhalten worden.

Mit γ-Diamidobenzoesäure giebt sie Malto-γ-Diamidobenzoesäure, $C_6H_3 \cdot COOH \cdot (NH)_2 \cdot C_{12}H_{20}O_{10}$; weisse Nädelchen oder Blättchen, welche ein gummiartiges Baryumsalz liefern (222).

4. Trehalose, $C_{12}H_{22}O_{11} + 2H_2O$.

Mycose. *Saccharum Spermodiae* (WIGGERS).

Eine von WIGGERS (601) und MITSCHERLICH (602) im Mutterkorn (zu $1\frac{1}{2}$§), von BERTHE-

LOT (603) in der Trehala aus Syrien, von MÜNTZ (602) in verschiedenen Pilzen (z. B. 10 § der Trockensubstanz von *Agar. muscar.)* gefundene Zuckerart, welche durch Extrahiren der betreffenden Snbstanzen mit Alkohol, Reinigen mit Bleiessig etc. sich in Krystallen gewinnen lässt [(s. a. APPING (604a)]. Trehalose löst sich in 1·7 Thln. Wasser, schwer in stärkerem Alkohol. Trehalose-Hydrat schmilzt bei 100°, entwässerte bei 210°, sie dreht stark rechts. Trehalose-Anhydrid, $(\alpha)_D = 197·28°$ (604a), $(\alpha)_j = 199°$ [MITSCHERLICH. $(\alpha)_D =$ ca. 173·3°].

Gegen FEHLING'sche Lösung und Natronlauge ist sie indifferent, nach dem Erhitzen mit Säure wirkt sie ein.

Säure wandelt Trehalose in 5 Stunden, also ziemlich schwierig, um (605), worauf sie die Reactionen der Glycosen und die Drehung der Dextrose zeigt. Nach APPING entstehen hierbei auch stärker als Dextrose drehende Zuckerarten.

Salpetersäure liefert beim Oxydiren keine Schleimsäure. Trehalose ist schwierig oder nicht gährungsfähig.

Ammoniakalischer Bleiessig fällt sie.

Phenylhydrazin wirkt nicht auf Trehalose (606).

5. Melezitose, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$.

Wurde von BERTHELOT (607) in der Manna von Briançon, einer Ausschwitzung von *Pinus Larix* gefunden und ist von VILLIERS (608) neben etwas Rohrzucker aus einer Manna *(Alhagi Maurorum)* von Indien wiedererhalten. ALEKHIN stellte sie aus Manna von Turkestan her (1148).

Darstellung durch Extrahiren mit Alkohol, Krystallisiren u. s. w

Harte, glänzende, an der Luft verwitternde Krystalle, welche sich sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol lösen. Schmp. 140°, 147°.

$(\alpha)_j = 94·0°$, $(\alpha)_D = 88·85°$. Gegen FEHLING'sche Lösung und Natronlange unempfindlich.

Säuren wandeln in 2 Mol. Glycose, welche wie Dextrose dreht, um.

Concentrirte Säuren wirken verkohlend. Salpetersäure bildet keine Schleimsäure.

Gährt mit Hefe schwierig.

Phenylhydrazin bildet ein bei 172° schmelzendes Derivat, ein Octacetat ist beschrieben (1148).

6. Cyclamose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Ein unvollständig untersuchter Zucker aus *Cyclamen europaeum*, welcher links dreht, $(\alpha)_D = -11·40°$, und mit Säuren Hydrolyse erleidet, die Linksdrehung steigt dann auf $-66·54°$ (609, 1146).

7. Parasaccharose, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Bei Gegenwart von etwas phosphorsaurem Ammoniak stellt sich nach JODIN (610) in Rohrzuckerlösungen an der Luft zuweilen ein besonderer hefeartiger Organismus ein, welcher eine eigenthümliche Veränderung bewirkt, indem aus dem Rohrzucker ein krystallisirter stärker drehender Zucker, die Parasaccharose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, und ein flüssiger Zucker entsteht.

Die Parasaccharose krystallisirt gut, ist in Wasser sehr leicht, in Alkohol wenig löslich. Stark rechtsdrehend, $\alpha_j = 108°$ bei 10°.

Birotation nicht vorhanden. Reductionsfähigkeit gegen Kupfer ungefähr halb so gross wie diejenige der Dextrose. Verdünnte Salzsäure erhöht das Reductionsvermögen und erniedrigt die Drehung.

Der amorphe, flüssige Zucker (s. o.) ist im Vacuum getrocknet, $C_6H_{12}O_6$, H_2O, dreht schwächer rechts, reducirt aber wie Milchzucker. Säuren wirken ein.

Parasaccharose verdient neue Untersuchung.

III. Poly-Saccharide.

a) Krystallisirende Polysaccharide.

Von den oben beschriebenen Zuckerarten kann man wenigstens mit Wahrscheinlichkeit (s. übrigens Milchzucker und Maltose) behaupten, dass ihre Moleküle nicht mehr als 12 Atome Kohlenstoff enthalten. Dasselbe wurde bis vor

Digitized by Google

kurzem von einem Gliede der Poly-Saccharide, welches dem Rohrzucker sehr nahe steht und gut krystallisirt ist, der Raffinose, behauptet, doch lässt sich die Annahme einer grösseren Formel jetzt nicht mehr abweisen, und so hat die Raffinose von den Di-Sacchariden getrennt werden müssen.

1a) Raffinose, $C_{36}H_{64}O_{32} + 10H_2O$ (vielleicht $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$).

Melitose, Melitriose, Raffinotriose (614), Raffinohexose. [Nach BERTHELOT's (613) neuesten Angaben darf der Name Melitose nicht mehr zur Bezeichnung der reinen Raffinose benutzt werden, sondern nur für die unter 1b beschriebene Doppelverbindung, ebenso Melitriose etc.]

Zuerst von LOISEAU (615) aus Melasse vom Raffiniren des Rübenzuckers abgeschieden. Von RITTHAUSEN (616) und BÖHM (617) aus Baumwollsamen erhalten und von RITTHAUSEN als Melitose betrachtet. Von TOLLENS (611) und RISCHBIETH und TOLLENS (618) wurde sie aus Rübenmelasse wieder hergestellt und genau untersucht, und wurde die Identität dieser Substanz mit dem Baumwollsamenzucker nachgewiesen, sowie gezeigt, dass die auf gleiche Weise aus Eucalyptus-Manna hergestellte Substanz Raffinose ist.

Seitdem haben SCHEIBLER (619) und v. LIPPMANN (620) u. A. sich mit Raffinose beschäftigt, die Eigenschaften näher untersucht, und v. LIPPMANN hat gezeigt, dass Raffinose schon im Rübensaft enthalten ist. SCHEIBLER hat eine neue Abscheidung aus Zuckerprodukten, welche Raffinose enthalten, gelehrt.

O'SULLIVAN (621) hat Raffinose in der Gerste gefunden. RICHARDSON und CRAMPTON (622) vermuthen sie im Weizenkeime. Ein aus Sojabohnen isolirter syrupförmiger, stark rechtsdrehender Zucker, welcher Schleimsäure liefert, ist vielleicht unreine Raffinose (1147).

Raffinose findet sich in der Melasse, d. h. der Mutterlauge vom Krystallisiren des Rübenzuckers, reichert sich beim Entzuckern der Melasse (s. Rohrzucker) in dem abfallenden Syrup an und bewirkt zuletzt die Bildung von in die Länge gezogenen, »spitzen« Zuckerkrystallen [TOLLENS (611)], welche übrigens dieselben nur nach anderer Richtung ausgebildeten Krystallformen sind (623, 624) wie gewöhnlicher Rohrzucker.

Aus an Raffinose sehr reicher Entzuckerungsmelasse erhält man Raffinose in Nädelchen bei langem Stehen in der Kälte (TOLLENS). Aermere Produkte verarbeitet man nach SCHEIBLER (619), indem man zuerst den grössten Theil des Rohrzuckers als Mono-Strontiumsaccharat entfernt, dann Rohrzucker und Raffinose gemeinsam in der Siedhitze als Bi-Strontium-Saccharat ausfällt und die hieraus erhaltene Zuckerlösung wieder mit 1 Mol. Strontian versetzt, wodurch nur der Rohrzucker als Mono-Strontium-Saccharat sich abscheidet und Raffinose gelöst bleibt und schliesslich krystallisirt. Aus Baumwollsamen erhält man Raffinose durch Extrahiren mit 70 proc. Alkohol, Abdestilliren des Alkohols, Beseitigen von gleichzeitig extrahirtem Fett etc. und Krystallisiren unter Umrühren. Aus Eucalyptus-Manna durch Umkrystallisiren aus Alkohol mit Kohle.

Lässt man die Extracte aus Baumwollsamen und Eucalyptus-Manna lange Zeit krystallisiren, so scheidet sich nach BERTHELOT (613) eine lose Doppelverbindung mit Eucalyn, d. h. die Melitose BERTHELOT's (s. pag. 102) ab, welche durch Umkrystallisiren zersetzt wird.

Raffinose bildet dünne Nadeln oder Prismen [Krystallform (625)], welche 15 § Wasser enthalten; bei sehr langsamem Erhitzen, zuletzt auf 100°, wird das Wasser ohne Schmelzung vollständig ausgetrieben, bei schnellem Erhitzen schmilzt die Substanz, und Entwässerung ist dann ohne Zersetzung kaum möglich.

Raffinose ist in Wasser leicht (nach RITTHAUSEN und LOISEAU in 6—7 Thln.), in starkem Alkohol sehr schwer löslich, in Methylalkohol ist sie etwas löslich.

Specifische Drehung $(\alpha)_D = 104{\cdot}5°$ für 10 proc. Lösungen, Birotation ist nicht zu beobachten.

Gegen FEHLING'sche Lösung und gegen Natron ist Raffinose indifferent, wirkt nach dem Erwärmen mit Säure jedoch stark auf beides. Invertirt man nach CLERGET oder BITTMANN und REICHARDT's Vorschrift (326), so sinkt $(\alpha)_D$ schnell auf 53° und dann allmählich weiter bis auf ca. + 20°.

Mit Salpetersäure behutsam oxydirt, giebt sie 22—23 § Schleimsäure, dies deutet auf eine Formel $C_{18}H_{32}O_{16} + 5H_2O$, dagegen entsteht mit Natriumhydroxyd und Alkohol

Natrium-Raffinose mit 6—7% Natrium, was auf die Formel $C_{18}H_{31}O_{11}Na$ deutet. Durch Combination von C_{18} und C_{18} erhält man als die wahrscheinlichste Formel, $C_{36}H_{64}O_{32} + 10H_2O$ (618).

Mit Schwefelsäure längere Zeit gekocht, giebt Raffinose Lävulinsäure.

Mit Phenylhydrazin entsteht nach 1—2-stündigem Erhitzen eine bei 187—189° schmelzende Verbindung [RISCHBIETH und TOLLENS (627)].

Von den beim Erwärmen der Raffinose mit Säuren entstehenden Glycosen sind Galactose und Lävulose (628) nachgewiesen, erstere bildet ⅓ der wasserhaltigen Raffinose. Neben diesen möchte noch Dextrose vorhanden sein, wenigstens giebt Raffinose mit Salpetersäure Zuckersäure (1103).

Invertirte oder hydrolysirte Raffinose giebt mit Natrium-Amalgam Krystalle, welche anscheinend ein Gemenge von Mannit und Dulcit sind (628).

Raffinose aus allen 3 genannten Quellen ist vor oder nach dem Invertiren vollständig mit Hefe vergährbar [RISCHBIETH und TOLLENS (629), TOLLENS (630)].

Verbindungen der Raffinose mit Strontian und mit Bleioxyd existiren, denn Strontiumhydroxyd fällt Raffinose beim Kochen (dagegen nicht in der Kälte) aus, und ammoniakalischer Bleiessig sowie Bleiessig mit Alkohol (631) fällen sie. Natriumderivat s. o.

Ob die »spitzen« Zucker Gemenge oder Verbindungen von Rohrzucker und Raffinose sind, ist unentschieden, jedenfalls ist etwas Raffinose und auch Krystallwasser in solchen Produkten.

Quantitativ lässt sich Raffinose in Gemengen mit Rohrzucker nach CREYDT (626) bestimmen, indem man die Polarisation einerseits direct, andererseits nach dem Invertiren auf die beim Rohrzucker beschriebene Weise ausführt. Da beim Rohrzucker die ursprüngliche Rechtsdrehung von 100° sich um 132° vermindert, also zu 32 Grad links wird, und bei der Raffinose die ursprünglichen 100° nur um 49·3° vermindert werden, so kann man hiernach auf die gegenwärtige Raffinose schliessen. Eine andere Methode CREYDT's gründet sich auf Bestimmung der Schleimsäure-Menge, welche die fraglichen Produkte mit Salpetersäure liefern, und welche um so grösser ist, je mehr Raffinose vorhanden ist. SCHEIBLER (614) hat eine auf die Löslichkeit von Raffinose in Methylalkohol sich gründende Methode angedeutet.

1b) Melitose.

Unter diesem Namen beschrieben JOHNSTON, BERTHELOT (611), THOMSON, MUDIE einen Zucker, $C_{12}H_{22}O_{11} + H_2O$, aus Manna von *Eucalyptus viminalis* aus Australien, welcher analog dem Rohr- und Milchzucker in 2 Glycosen, Dextrose und das unkrystallisirbare, gährungsunfähige Eucalyn zerfallen und eine Drehung von $(\alpha)j = 88·2$ besitzen soll, was $(\alpha)_D = 76—86°$ entspricht. Melitose reducirt nach BERTHELOT FEHLING'sche Lösung erst nach dem Erhitzen mit Säure und giebt beim Oxydiren mit Salpetersäure Schleimsäure. Beim Gähren mit Hefe wird nach BERTHELOT nur die Hälfte der Melitose zu Alkohol und Kohlensäure zersetzt und bleibt die andere Hälfte als Eucalyn zurück.

Neuerdings berichtet BERTHELOT, dass, falls man den aus Eucalyptus-Manna erhaltenen Zucker mehrfach aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt, wie es beim Reinigen von Kohlenhydraten üblich ist, eine Substanz von anderen Eigenschaften, d. h. Raffinose, erhalten wird, und dass die nach seinem früheren Verfahren erhaltene Melitose eine Doppelverbindung von Raffinose und dem amorphen nicht gährungsfähigen Eucalyn ist, welche beim Umkrystallisiren zerlegt wird.

Auch aus Baumwollsamen erhält man nach BERTHELOT (613) als erste Krystallisation des alkoholischen Auszuges Melitose, welche durch Umkrystallisiren zerlegt wird.

Bei sorgfältigem und wiederholtem Umkrystallisiren des Stoffes aus Eucalyptus-Manna erhält man jedenfalls reine Raffinose [s. TOLLENS (611, 618)].

2. Gentianose, $C_{36}H_{66}O_{31}$.

Ein von ARTHUR MEYER (632) aus der Wurzel von *Gentiana lutea* hergestellter krystallisirter, wenig süss schmeckender Zucker obiger Formel.

Digitized by Google

Schmp. 210°. Rechtsdrehend. $(\alpha)_D$ sofort nach der Lösung in der Kälte = 33·4°, nach dem Aufkochen = 65·7°.

Mit Hefe tritt Gährung ein. FEHLING'sche Lösung wird erst nach dem Invertiren reducirt.

Mit Säuren tritt Hydrolyse ein. Der Invertzucker dreht stark links, $(\alpha)_D = -20·2°$, und reducirt wie Glycose.

3. Lactosin, $C_{36}H_{62}O_{31}$.

Von ARTHUR MEYER (633) aus Pflanzen der Caryophyllaceen, besonders *Silene vulgaris* hergestelltes, anfangs gummiartiges, schliesslich krystallisirtes Kohlenhydrat, welches nach MEYER die Rolle des Inulins der Compositen spielt.

Man reibt und presst die Silene-Wurzeln, versetzt den Saft mit gleichem Vol. Weingeist, giesst vom Niederschlage ab, fällt das gelöst gebliebene Lactosin mit mehr Weingeist und reinigt es durch nochmaliges Lösen nnd Fällen oder durch Ausfällen mit Bleizucker und Ammoniak und Zersetzen der Bleiverbindung mit Schwefelwasserstoff. So erhält man es als rechtsdrehende, amorphe Masse, $(\alpha)_D = +190°$.

Kocht man diese 3 Tage lang mit ungenügenden Mengen 80 proc. Alkohols, so wandelt es sich in kleine, glänzende Krystalle nm, welche über Schwefelsäure getrocknet $C_{36}H_{62}O_{31} + H_2O$ und bei 110° $C_{36}H_{62}O_{31}$ sind. $(\alpha)_D$ der wasserfreien Krystalle, $= +212°$, Birotation nicht vorhanden.

Es reducirt FEHLING'sche Lösung bei kurzem Kochen kaum, dagegen stark nach dem Kochen mit verdünnter Säure.

Verdünnte Schwefelsäure bildet Glycosesyrup, aus welchem 45 § des Lactosins an Galactose erhalten wurden. Daneben ist eine inactive oder linksdrehende Glycose vorhanden.

Salpetersäure liefert viel Schleimsäure (634). Wässrige Lactosinlösungen werden durch Bleiessig und durch Kalkwasser nicht gefällt, wohl aber weingeistige Lösungen.

b) Amorphe oder schwerer krystallisirbare Poly-Saccharide.

Saccharo-Colloïde.

An die leichter krystallisirbaren Glycosen und Saccharosen schliesst sich die grosse Reihe von sehr schwer oder gar nicht krystallisirten Kohlenhydraten, welche die Natur bietet, und deren Klassification schwierig ist.

Sie sind meist indifferente (nur zuweilen schwach säuerliche), in kaltem oder heissem Wasser mehr oder weniger lösliche oder quellende, in starkem Alkohol fast oder ganz unlösliche Stoffe der Zusammensetzung $nC_6H_{10}O_5$ oder einer nahestehenden Formel, welche sich durch Plus oder Minus von Wasser hiervon unterscheidet, wie z. B. $C_{36}H_{62}O_{31}$ oder $C_{36}H_{58}O_{29}$. Sie reduciren FEHLING'sche Lösung nicht, erlangen diese Eigenschaft jedoch durch Erwärmen mit Säure und liefern hierbei durch Hydrolyse Glycosen.

Ferner diffundiren sie, soweit sie bisher untersucht sind, schwerer als die Glycosen und Saccharosen durch poröse Membranen (s. o.), sind z. Th. sogar ausgesprochen colloïdale Substanzen.

Einzelne dieser Stoffe sind leicht aus Pflanzen- oder Thierstoffen zu isoliren und rein zu erhalten, und sind sehr gut studirt worden, wie z. B. die Stärke und das Inulin, die meisten jedoch sind schwer zu isoliren, und ihre physikalischen Eigenschaften setzen der Reindarstellung die grössten Schwierigkeiten entgegen, so dass sie nicht immer genügend untersucht sind.

Hierzu gehören die Gummiarten, die Pflanzenschleime, sowie wahrscheinlich die Pectinkörper (s. u.). Ich schlage als zusammenfassenden Namen dieser schwerer krystallisirbaren Stoffe den Namen »Saccharo-Colloïde« vor, wie ja auch der Name »gallertbildende Kohlenhydrate« benutzt worden ist (635a).

Wie bei der Stärke näher auseinandergesetzt werden wird, besitzen die betr-

Stoffe von der Formel $C_6H_{10}O_5$ wahrscheinlich viel grössere Moleküle und sind sie aus vielen verschiedenen Einzelgruppen $C_6H_{10}O_5$ oder $C_{12}H_{20}O_{10}$ zusammengesetzt, welche ätherartig aneinander hängen, d. h. welche durch verkettende Sauerstoffatome verbunden sind, und deren Zusammenhang durch das Erwärmen mit Säure gelöst wird, indem Wasser (oder resp. H + OH) eintritt und die mit H oder resp. OH verbundenen Einzelgruppen als $C_6H_{12}O_6$, d. h. als Glycosen zu Tage treten.

Es scheint, dass, je nachdem mehr Einzelgruppen in den betr. Complexen vorhanden sind, die Eigenschaften dieser Kohlenhydrate sich in der Weise ändern, dass mit steigender Molekulargrösse die Löslichkeit in Wasser abnimmt und die Consistenz oder Cohäsion der Lösungen oder der Substanz eine grössere wird. Während die einfachen Glycosen in Wasser leicht und dünnflüssig lösliche Stoffe sind, bilden die etwas complicirteren Dextrine und Gummiarten dickliche Lösungen, die Schleimarten zähe, fadenziehende Lösungen, manche andere Kohlenhydrate sind in kaltem Wasser unlöslich oder schwerlöslich, sind in heissem Wasser zwar löslich, aber bilden beim Erkalten eine Gallerte. Andere sind schliesslich auch in heissem Wasser unlöslich.

Meist vermehrt ein geringer Alkaligehalt im Wasser die Löslichkeit z. Th. unter Zersetzung oder Umwandlung.

Es lässt sich folglich denken, dass jede Glycose, je nachdem sie einerseits einfach oder andererseits zu 5, 10 und mehr Molekülen vereinigt, also in grösseren Complexen vorkommt, eine Serie von Kohlenhydraten liefert, deren Glieder einerseits Glycosen, andrerseits hoch complicirte, in Wasser unlösliche oder schwerlösliche amorphe Kohlenhydrate sind.

In der That ist es gelungen, einige solche zusammengehörige Serien zu entdecken. So besonders die Reihe Dextrose, Maltose, Dextrinarten, Amylodextrin, Stärke, in anderen Fällen kennt man nicht alle Glieder der Reihe, so fehlt in der Reihe Lävulose, Lävulin, Inulin, der der Stärke entsprechende unlösliche Stoff (1128).

Hierher gehört, dass von den bekannten Gummiarten und Pflanzenschleimen, welche sich in Glycosen umwandeln lassen, löslichere und unlöslichere Modificationen bekannt sind oder solche sich herstellen lassen; so entstehen die Gummisubstanzen Dextran, Lävulan etc. aus unlöslichen Ursprungsgallerten, so wandelt sich das in Wasser nur aufquellende Bassorin mit etwas Alkali in lösliche Gummistoffe um, und so wird umgekehrt die Arabinsäure durch Trocknen in unlösliche Metarabinsäure übergeführt, und ebenso kommen die Pectinstoffe in diesen je nach der Löslichkeit sich unterscheidenden Modificationen, welche wahrscheinlich auf Polymerisation oder Zusammenlagerung von mehr oder weniger Einzelgruppen beruht, vor (s. u.).

Wahrscheinlich können die verschiedensten Glycosegruppen zugleich in den grösseren Complexen vorhanden sein, so wie ja in dem relativ einfach constituirten Rohrzucker zwei, und in der Raffinose wahrscheinlich sechs derartige verschiedene Glycosegruppen vorhanden sind: es lässt sich auf diese Weise eine ungeheure Menge der verschiedensten, nur nach der Wahrscheinlichkeitsrechnung zu schätzende Körper denken, und man kann diese Stoffe in dieser Hinsicht mit den zahlreichen, aus den verschiedensten Radicalen in verschiedenster Gruppirung bestehenden Kohlenwasserstoffen und Alkoholen vergleichen.

Eine neue Complication ist weiter dadurch entstanden, dass, wie KILIANI nachgewiesen hat, die aus manchen Gummiarten hydrolytisch herzustellende Arabinose nicht, wie früher angenommen, der Reihe $C_6H_{12}O_6$ angehört,

sondern $C_5H_{10}O_5$ ist, und dass folglich die Kohlenhydrate Gummi arabicum, Kirschgummi, Traganth, Metapectinsäure auch eigentlich nicht mehr in die Reihe mit $nC_6H_{10}O_5$ zu rechnen sind. Da jedoch neben Arabinose stets andere wirklich nach $C_6H_{12}O_6$ zusammengesetzte Glycosen bei der Hydrolyse dieser Saccharo-Colloïde entstehen, und die näheren Verhältnisse unbekannt sind, so nehme ich hierauf einstweilen keine Rücksicht.

Die kleinen Differenzen der Einzelglieder der grossen Gruppen Gummi, Schleim, Cellulose etc. werden durch die Natur der darin vorkommenden Glycosegruppen bewirkt sein.

Die rationellste Gruppirung der einzelnen Saccharo-Colloïde etc. würde nun diejenige nach den darin vorhandenen Einzelgruppen sein, welche durch Hydrolyse in Freiheit gesetzt werden, und in der That werde ich dieses versuchen, soweit es z. Z. möglich ist.

Einer wirklich guten Gruppirung stellen sich jedoch zwei Hindernisse in den Weg. Erstens sind die Eigenschaften der Gummi- und Pflanzenschleime einer Trennung und Isolirung dieser Stoffe sehr wenig günstig, so dass man selten die Garantie hat, wirklich »chemische Individuen« in den aus Pflanzen isolirten Stoffen zu besitzen, und zweitens ist die Isolirung und Identificirung der durch Hydrolyse erhaltenen Glycosen ebenfalls recht schwer, so dass man sich sehr häufig mit Gewinnung der einen oder der anderen Glycose begnügen und eine grössere Parthie als unkrystallisirbaren Syrup beiseite lassen muss. Bei wenigen nur, wie bei Stärke und Inulin hat man einigermaassen Garantie, dass nur eine Glycose entsteht, bei fast allen andern ist dies unbekannt. [Die mit am leichtesten krystallisirbare Glycose, die Galactose, ist u. a. mehrfach isolirt worden, und häufig ist die dieser innewohnende Eigenschaft, mit Salpetersänre Schleimsäure zu liefern, auch an den Ursprungssubstanzen wahrgenommen worden, so dass man aus der oft angegebenen Bildung von Schleimsäure auf die Existenz von Galactosegruppen in Pflanzenschleimen etc. schliessen kann, selbst wenn es nicht gelungen ist, Galactose in Substanz abzuscheiden. Als Reaction auf Dextrose wird man vielleicht die Bildung von Zuckersäure aus dem betr. Kohlenhydrat benutzen können (1103).]

Eine gute Synopsis der Gummi- und Pflanzenschleime aufzustellen, wird also nicht eher möglich sein, als bis man gelernt hat, die genannten Trennungen quantitativ auszuführen, oder aber, bis es möglich sein wird, die Gummis etc. aus den Componenten zusammenzusetzen und mit den Stoffen der Natur zu vergleichen.

In letzterer Hinsicht sind vielleicht die Methoden, die Glycosen mit concentrirten Säuren zu behandeln (s. Diglycose), von Aussicht. (Möglicherweise gelingt es auch einmal, durch Fermente, welche entgegengesetzt den jetzt bekannten analytisch oder trennend wirkenden, synthetisch oder componirend wirken, dies auszuführen.)

In der folgenden Uebersicht habe ich die Stoffe, welche nach jetziger Kenntniss nur eine Glycose enthalten, und welche durch ihre Art der Abscheidung in Körnern oder krystallinischer Form einigermaassen Garantie der Reinheit bieten, wie die Stärke und die von ihr derivirenden Stoffe, in denen natürlich ebenfalls nur eine Glycose, die Dextrose, vorhanden ist, das Inulin und seine Derivate, welche wahrscheinlich nur Lävulose enthalten, vorangestellt, und die übrigen Stoffe, je nachdem diese oder jene Glycose daraus isolirt wurde, so gut es ging, gruppirt.

Digitized by Google

A. Stärke, Derivate und Nahestehendes, welches, so weit bis jetzt bekannt, zur Dextrose-Reihe gehört.

1. Stärke.

Satzmehl, Amylum (αμυλον), Amidam.

Die früher allgemein gebräuchliche Formel $C_6H_{10}O_5$, (s. Analysen z. B. (635) muss jedenfalls vergrössert werden zu $nC_6H_{10}O_5$, worin n wenigstens = 4 (PFEIFFER und TOLLENS (636, 642). Nach BROWN und HERON (637) ist die wahrscheinliche Formel der löslichen Stärke $10C_{12}H_{20}O_{10} = C_{120}H_{200}O_{100}$, wonach der gewöhnlichen Stärke wohl eine noch grössere Formel zukommen muss, und neuerdings stellen BROWN und MORRIS (641) die Formel $5(C_{12}H_{20}O_{10})_3 = 15C_{12}H_{20}O_{10} = C_{180}H_{300}O_{150}$ auf. R. SACHSSE (638) und W. NÄGELI (639) hatten die Formeln $C_{36}H_{62}O_{31}(= 6C_6H_{10}O_5 + H_2O)$ aufgestellt, SALOMON (640) hat dies wieder unwahrscheinlich gemacht. MYLIUS (642) hält die Formel von PFEIFFER und TOLLENS für die wahrscheinlichste (s. Jodstärke), und diese mag nach Bedarf vergrössert werden (TOLLENS).

Stärke ist einer der verbreitetsten Körper des Pflanzenreiches (643), sie kann sich in allen Organen der Pflanzen finden, und zwar a) als directes oder indirectes Produkt der Kohlensäure-Assimilation in den Blättern, b) als Reservestoff für spätere Generationen oder Vegetationsperioden, in Samen, Wurzeln, Knollen, Stammorganen, c) auf der Wanderung zwischen a und b.

Besonders J. SACHS vertritt die Ansicht, dass Stärke sich aus der Kohlensäure der Luft unter Abgabe von Sauerstoff und Aufnahme von Wasser bildet, was nach folgender Gleichung geschehen kann $6CO_2 + 5H_2O = C_6H_{10}O_5 + 12O$. Die Stärke wäre also das »erste deutlich sichtbare Assimilationsprodukt der Kohlensäure«. In der That ist in den Assimilationsorganen der Pflanzen, den Blättern, falls sie am Licht sich in CO_2-haltiger Luft befinden, sehr häufig Stärke in Körnchen, besonders den Chlorophyllkörnern eingelagert (644), mikroskopisch nachzuweisen.

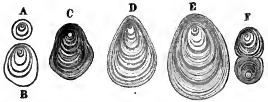
Nach der Ansicht anderer Botaniker, z. B. REINKE (645), sowie ARTHUR MEYER, bildet sich nicht Stärke, sondern ein anderes Kohlenhydrat zuerst, und erst aus diesem entsteht dann sichtbare Stärke (eventuell in anderen Pflanzen statt Stärke Oel oder dergl.).

Ob dies Kohlenhydrat Dextrose, Lävulose oder eine andere Glycose oder aber Rohrzucker oder Dextrin ist, ist unbekannt; sehr häufig giebt der Saft der Blätter sowohl die Reactionen der Glycose als auch diejenigen des Rohrzuckers. GIRARD (646) scheint Rohrzucker als das primäre Assimilationsprodukt der Rübenpflanze anzusehen.

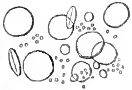
Abgeschnittene, stärkefreie Blätter verschiedener Pflanzen bildeten in Versuchen von ARTHUR MEYER (647) Stärke, als sie in kohlensäurefreier Luft auf Lösungen von Dextrose, Lävulose, Galactose, Rohrzucker gelegt wurden, einzeln entstand hierbei auch Stärke aus Mannit, Maltose, Dulcit, Glycerin, dagegen nicht aus Milchzucker, Raffinose, Inosit und sogen. Formose.

Stärke findet sich stets in mikroskopischen Körnchen, welche zuweilen kugelig oder oval, zuweilen durch gegenseitigen Druck eckig, häufig auch von anderer Form erscheinen, s. über die Stärkekörner und ihre Gestalt bei NÄGELI (644). Hier mögen nur einige der häufigsten Gestalten angegeben werden (s. Fig. 171—174).

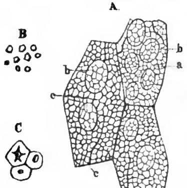
So verschieden die Gestalt der Stärkekörner, so verschieden ist ihre Grösse, z. B. (648).



(Ch. 171.)
Kartoffelstärke (die Schichtung ist weniger deutlich sichtbar als hier angegeben).



(Ch. 172.)
Weizenstärke.



(Ch. 173.)
Maisstärke. *A* Zellen mit Stärke. *B, C* Isolirte Stärkekörnchen.

(Ch. 174.)
Linsenstärke.

Kartoffelstärke	0·06—0·100 mm,
häufigster Werth 0·070 mm,	
Weizenstärke, gr. Körner	0·02—0·04 „
„ kl. „	0·005—0·007 „
Reisstärke, kl. Theilkörner	0·003—0·007 „
Arrow Root	0·027—0·054 „

Die Stärkekörner sind fast stets geschichtet, d. h. sie zeigen übereinander liegende, um einen Kern oder auch wohl mehrere Kerne geordnete Schichten wechselnder Dichtigkeit, und sind u. d. Mikr. doppeltbrechend, so dass man bei Anbringung von 2 Nicols, ein schwarzes oder, nach Einschaltung eines Gypsplättchens, farbiges Interferenzkreuz sieht. Dies deutet mit Wahrscheinlichkeit auf krystallinische Structur. (Man ist jedoch nicht unbedingt zu dieser Annahme genöthigt, weil z. B. Cellulosefäden, welche doch wohl nicht krystallinisch sind, ebenfalls polarisiren).

Viel ist über die innere Structur der Stärkekörner geschrieben. Der Umstand, dass beim Lösen in langsam wirkenden Agentien, wie z. B. kalten, verdünnten Säuren, ein Theil sich löst, ein anderer kleinerer zurückbleibt, hat Nägeli (644) zur Annahme zweier Stoffe in den Körnern geführt, der sich lösenden Granulose und der zurückbleibenden Cellulose (645 a).

Andere nennen diesen Rückstand Farinose. Nach Arthur Meyer (649) enthält das Stärkekorn nur eine Substanz, nämlich die einheitliche Stärke [s. a. Bourquelot (650)]; die verschiedene Dichte der einzelnen Schichten ist auf mechanische Verhältnisse zurückzuführen, und die als »Cellulose oder Farinose« angesprochene Substanz, welche beim Behandeln der Stärke mit Speichel, Salzlösungen, verd. Säuren zurückbleibt, ist freilich von Stärke verschieden aber nicht ursprünglich vorhanden gewesen, sondern ein Umsetzungsprodukt der Stärke, welches erst durch die betr. Agentien gebildet ist; diese Substanz ist nach Arthur Meyer Amylodextrin (s. d.).

Darstellung. Zur Gewinnung von Stärke und Stärkeprodukten benutzt man Kartoffeln, Weizen, Reis, Mais, das Mark der Sagopalme, die Maniokknollen, die Knollen verschiedener Maranta-Arten (Pfeilwurzel, Arrow root) etc.

Digitized by Google

Man zerkleinert hierzu das Material, sucht die Stärkekörner mit Wasser aufzuschlämmen, durch Siebe oder auf andere Weise von dem Zellgewebe zu trennen, lässt die Stärke sich aus dem Wasser wieder absetzen, sammelt sie und trocknet sie.

Zu obigem Zwecke erfordert das Rohmaterial je nach seiner Beschaffenheit verschiedene Vorbereitung; Kartoffeln brauchen nur gerieben und auf Sieben unter einem Wasserstrahl in zurückbleibende »Pulpe« und durchgehende »Stärkemilch« geschieden zu werden.

Weizen (651) oder auch Mais wird mit Wasser eingeweicht, zerquetscht, zerrieben und sich selbst überlassen, bald stellt sich eine den Kleber z. Thl. lösende saure Gährung ein, und nach einiger Zeit kann man die Stärke mit Wasser aus der Masse herauswaschen. Man kann auch aus nicht gegohrenem Weizenmehl nach MARTIN's Verfahren mit Wasser Klumpen formen und durch Kneten oder Rollen mit Wasser die Stärke von dem sich zusammenballenden Kleber trennen, welcher auf diese Weise (also ohne Gährung) gewonnen noch als Nahrungsmittel zu benutzen ist.

Aus Reis gewinnt man die Stärke auf ähnliche Weise, nur muss man beim Einweichen der Reiskörner sowohl, als auch zum Digeriren der herausgewaschenen Stärke das Wasser alkalisch oder sauer machen, um die beim Reis hartnäckig haftenden anderen Bestandtheile des Kornes zu entfernen. Meist setzt man dem Wasser $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$proc. Natron zu.

Zum Absitzenlassen der Stärke aus dem Wasser und zur Sonderung von Kleberbestandtheilen benutzt man Bottiche, Bassins oder auch lange Rinnen oder aber Centrifugalmaschinen.

Auch zur Beförderung des Trocknens der Stärke benutzt man einerseits Centrifugalkraft andererseits die Saugkraft luftleer gemachter Räume oder poröser Körper, wie Gyps- oder Thonplatten. Das schliessliche Trocknen muss bei niedriger Temperatur geschehen, damit kein Verkleistern und Aneinanderkleben der Stärkekörner stattfindet.

Beim schnellen Trocknen theilt sich die Stärkemasse häufig in annähernd 6 seitige, den Basaltsäulen ähnliche Stängelchen (Schäfchen, Strahlen).

Maizena, Maizenin, Mondamin etc. sind besondere Handelsnamen für Stärke, welche zu Küchenzwecken benutzt werden soll.

Sago, Tapioka etc. bestehen aus Stärke, welche durch Erhitzung auf Platten, in Kesseln u. s. w. in feuchtem Zustande zusammengebacken und dann in Kügelchen verwandelt ist. Siehe über Sago aus dem Mark der Sagopalme PLANCHE (652).

Die lufttrockene Stärke hält noch viel Wasser, welches bei vorsichtigem Trocknen (erst bei 40—50°, nachher bei 100—110°) entweicht, so hält Kartoffelstärke meist gegen 20% Wasser (653).

Die Stärke des Handels hält nicht selten Spuren verschiedener Säuren (653), was beim Verhalten der Stärke zu Wasser in Betracht kommt.

Das specifische Gewicht der lufttrocknen Stärke ist 1·503—1·504, dasjenige der ganz trocknen Kartoffelstärke 1·650 (654a), und des bei 100° trockenen Arowroot 1·5648 (654) (alles auf Wasser von 17—18° ber.).

Beim Erhitzen auf 150—170° wird Stärke gelblich, dies findet bei 200° noch mehr statt. Zugleich verändert sich die Stärke, indem sie in kaltem Wasser löslich und zum grossen Theil in Dextrin umgewandelt ist. Man führt dies im Grossen aus und erhält so das sogen. Röstgummi oder Handels-Dextrin, welches zum Appretiren und als Ersatz von Gummi arabicum angewandt wird (s. u. Dextrin).

Bei stärkerem Erhitzen tritt Verkohlung ein.

In kaltem Wasser ist Stärke unlöslich, wenigstens giebt damit digerirtes Wasser keine Stärkereaction, reibt man jedoch Stärke mit Wasser und Sand und filtrirt dann, so giebt das Filtrat mit Jod Bläuung (655). WICKE stellt diese Löslichkeit in Abrede (656), indem die filtrirte Lösung noch suspendirte Theilchen enthält, welche die Träger der entstehenden schwachen Bläuung sind.

Digitized by Google

Wenn dem Wasser Salze verschiedener Art beigemengt sind, quillt und löst sich die Stärke, so mit Chlorzink, Chlorzinn und auch schon Chlornatrium, Chlorcalcium, Jodkalium, ferner Chlornatrium mit Salzsäure (657).

Auch in wasserhaltigem Glycerin quillt Stärke beim Erhitzen zu dickem Kleister auf (Glycerinsalbe) und löst sich Stärke beim stärkeren Erhitzen, und eine haltbare Stärkelösung zum Titriren lässt sich nach ZULKOWSKY (658) erhalten, indem man 60 Grm. Kartoffelstärke und 1 Kgrm. Glycerin ½ Stunde auf 190° erhitzt und darauf mit 1—2 Vol. 10—20proc. Kochsalzlösung versetzt. Hierbei verhalten sich die Stärkesorten etwas verschieden, denn Kartoffelstärke wird bei 190° viel schneller klar gelöst als Weizen- oder gar Reisstärke. Giesst man die klar gewordene Lösung in Alkohol, so scheidet sich lösliche Stärke ab.

Beim Erwärmen mit Wasser schwillt Stärke auf, die Schichten trennen sich allmählich, gehen mehr und mehr auseinander, platzen, bis zuletzt das ganze eine gleichmässige Masse (Kleister) ist. Dies findet bei Kartoffelstärke bei 65—70°, bei Weizenstärke etwas später vollständig statt, und die Consistenz verschiedener Kleister ist etwas verschieden, indem Kartoffelstärke den dicksten Kleister, Weizenstärke und besonders Arowroot dünneren Kleister liefern. Ob diese Eigenschaft den Stärkearten selbst zukommt oder etwa Wirkung anhaftender, geringer Mengen Säuren oder Alkali ist, oder ob dies ein von ARTHUR MEYER (659) angegebener Gehalt von löslicher Stärke (Amylodextrin) veranlasst, ist unbekannt. Nach BROWN und HERON (660) liefert übrigens dieselbe anf verschiedene Weise getrocknete Stärke ganz verschieden consistente Kleister.

Kleister ist nicht als vollständige Lösung zu betrachten, denn z. B. Gefrieren scheidet die Stärke als faserige Gallerte von dem nach dem Aufthauen flüssigen Wasser (1129, 639) (Abfallen der Tapeten, falls der noch nicht getrocknete Kleister gefriert).

Dünner Kleister lässt sich filtriren, doch bleibt stets eine gallertartige Masse auf dem Filter.

Mit Wasser auf hohe Temperatur erhitzt, wird Stärke in wirkliche Lösung übergeführt [Nutzen der geschlossenen Hochdruckapparate der Brennerei (661)], und es bilden sich auch mit gewöhnlicher Stärke stets Dextrin und Dextrose oder Maltose. Nach SOXHLET (653) ist letzteres nur der Fall, wenn Spuren Milch- oder anderer Säuren in der Stärke vorhanden sind.

Ueber Verhalten zu Glycerin (s. o.).

Mit verdünnten Säuren löst sich Stärke sehr bald, indem der anfangs etwa gebildete Kleister sich verflüssigt, und es bleiben nur wenig Flocken nach.

Ebenso wirken viele Fermente, z. B. Speichel- und Pankreasferment, besonders die Diastase des Malzes, welche sich beim Keimen der Getreidekörner ausbildet, ferner eine grosse Reihe der in den verschiedensten vegetabilischen und animalischen Substanzen (660a) vorkommenden Enzyme, welche als »diastatische Fermente« zusammengefasst werden (s. Handwörterb., IV. Bd., pag. 103).

Die Flüssigkeit hält, wenn Säuren angewandt waren, Dextrose und Stärke, und andererseits sind, wenn Fermente nach Art der Diastase (diastatische) angewandt waren, Maltose und Zwischenprodukte zwischen dieser und Stärke vorhanden.

Kartoffelstärke giebt beim Lösen einen starken, höchst charakteristischen Geruch.

Wenige Processe sind so viel bearbeitet worden, wie die Umwandlung der Stärke, trotzdem ist jedoch noch keine völlige Klarheit vorhanden.

a) Umwandlung der Stärke mit Säuren.

Nachdem Kirchhoff, Guérin-Varry, Payen (662) die Thatsache der Zuckerbildung mit Säuren gefunden hatten, schien die Gleichung

$$\underset{\text{Stärke}}{C_6H_{10}O_5} + H_2O = \underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6}$$

entsprechend; die Verfolgung der Beobachtung, dass, falls nicht mit concentrirten Säuren sehr lange gekocht war, stets neben Dextrose auch gummiartige Körper (Dextrine) vorhanden sind, liess jedoch zahlreiche Zwischenprodukte auffinden und zeigte, dass die Stärke entweder erst in Dextrin und dann dieses in Dextrose umgewandelt wird (Payen), oder aber, dass stets Dextrin und Dextrose gleichzeitig aus Stärke entstehen, und dass das Stärkemolekül hierbei durch Spaltung in kleinere Gruppen zerfällt, deren eine mit Wasser als Dextrose sich abspaltet, während die andere als andere Stoffe zu Tage tritt (Musculus).

Besonders Musculus (663), Musculus und Gruber (664), Bondonneau (665), R. Sachsse (638), Salomon (666), L. Schulze (667), O'Sullivan (668), W. Nägeli (639) u. A. haben über die Einwirkung von Säuren gearbeitet und u. a. erwiesen, dass Salzsäure stärker als Schwefelsäure wirkt (Sachsse), und in welchem Verhältniss die Concentration der Säuren und die Umwandlungsgrösse der Stärke stehen (Salomon). Besonders Musculus und Gruber vertreten die Meinung, dass nicht successives Umwandeln des ganzen Stärkemoleküles in Dextrin, dann Maltose und Dextrose, sondern Spaltung in verschiedene Gruppen, von denen einige als Dextrin, andere nach H_2O-Addition als Maltose resp. Dextrose zu Tage treten, stattfindet.

Ueber einzelne der Umwandlungsprodukte, z. B. die »lösliche Stärke« oder das Amylodextrin haben ferner verschiedene Chemiker wie Jaquelain und W. Nägeli gearbeitet (s. u.).

b) Umwandlung der Stärke mit Malz.

Aehnlich wie verdünnte Säuren wirkt Malz durch die darin enthaltene Diastase, nur geht die Umwandlung nicht weiter als bis zur Maltose. Hier sind besonders die neueren Untersuchungen von O'Sullivan (668), von Brown und Heron (637), sowie Brown und Morris (641) zu merken, welche sehr genau die bei geringerer oder stärkerer Einwirkung von Diastase bei verschiedenen Temperaturen entstehenden Produkte untersucht haben.

Die allgemeinen Erscheinungen, welche man bei Einwirkung von Säuren oder von Malz auf Stärkekleister beobachtet, sind folgende:

Der ursprüngliche Stärkekleister zeigt, wenn ein Tropfen mit Wasser und Jod (s. u. Jodstärke) vermischt wird, intensive Blaufärbung. Nach der, wie angegeben, zuerst eintretenden Verflüssigung der Stärke hat man in Lösung sogen. lösliche Stärke, Amylodextrin, Amidulin, welche mit Jod noch intensive Blaufärbung geben. Allmählich wird die mit Jod eintretende Färbung neuer, mit Wasser vermischter Tropfen mehr violettblau, violett, rothviolett, roth oder bräunlich, und jetzt ist ein von Brücke (669) als Erythrodextrin bezeichneter Körper (oder ein derartiges Gemenge) vorhanden, allmählich verschwindet diese Reaction in neu genommenen Tropfen, und jetzt ist mit Jod nicht mehr sich färbendes Dextrin, Achroodextrin, vorhanden. Ferner werden, falls man zu etwas grösseren Proben Alkohol setzt, stets gummiartige Körper gefällt. Schon lange ist ferner die Eigenschaft, Fehling'sche Lösung zu reduciren, aufgetreten, folglich Zucker nachzuweisen, und dieser ist, wie die

Digitized by Google

Reaction mit BARFOED's Reagens (s. Maltose) zeigt, bei Einwirkung von Malz Maltose, bei Einwirkung von Säuren wenigstens theilweise Dextrose.

Von den ersten Beobachtern PAYEN, SCHWARZER u. A. bis zu MÄRCKER und SCHULZE und bis zu der letzten bez. Arbeit von BOURQUELOT (670) ist meist gefunden, dass das bei gewöhnlicher Art der Wirkung von Diastase (Malz) auf Stärke entstehende Gemenge ungefähr halb so viel Kupferlösung reducirt (K z. B. $= 52$), wie der Fall sein würde, wenn die Stärke vollständig in Dextrose ($K = 100$) verwandelt wäre. (Es wird dies vielfach durch folgende Bezeichnung ausgedrückt. Man bestimmt das Kupfer oder die Menge FEHLING'scher Lösung, welche von einer bestimmten Quantität Dextrose, z. B. 1 Grm., reducirt wird und bezeichnet sie mit 100. Die Menge Kupfer oder FEHLING'sche Lösung, welche dann 1 Grm. der anderen Stoffe oder Gemenge reducirt, wird dann in Procenten der von 1 Grm. Dextrose reducirten ausgedrückt und mit K bezeichnet; $K = 50$ bedeutet also die halbe Reductionskraft.)

MUSCULUS (663) fand übrigens, dass die Reductionskraft der Malzverzuckerungsflüssigkeit gegen FEHLING'sche Lösung durch nachherige Erhitzung mit Schwefelsäure auf das dreifache steigt.

Auch bei der Malzumwandlung der Stärke ist die Meinung, ob successives Umwandeln des ganzen Stärkemoleküls oder aber Spaltung in einzelne Gruppen, welche sich allmählich hydratisirend als Maltose zu Tage treten, stattfinden, getheilt. O'SULLIVAN, sowie besonders BROWN, HERON und MORRIS, vertreten die letztere Ansicht, und auch ich möchte diese Ansicht BROWN's für ziemlich richtig halten.

O'SULLIVAN (668) gab folgende Formeln, welche die verschiedenen Temperaturen entsprechenden Zersetzungen ausdrücken (s. a. 668a).

A. Unterhalb 63° C.:

$$C_{18}H_{30}O_{15} + H_2O = \underset{\text{Maltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + \underset{\text{Dextrin.}}{C_6H_{10}O_5}$$

B. Zwischen 64 und 69° C.:

$$2C_{18}H_{30}O_{15} + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + 4C_6H_{10}O_5.$$

C. Oberhalb 69° bis zur Tödtung der Diastase:

$$4C_{18}H_{30}O_{15} + H_2O = C_{12}H_{22}O_{11} + 10C_6H_{10}O_5.$$

BROWN und HERON (637) gehen von dem sehr grossen Molekulargewicht

$$10C_{12}H_{20}O_{10} \text{ oder } C_{120}H_{200}O_{100}$$

aus und geben für 50—60° C. die Gleichung

$$10C_{12}H_{20}O_{11} + 8H_2O = 8\underset{\text{Maltose}}{C_{12}H_{22}O_{11}} + 2\underset{\text{Dextrin.}}{C_{12}H_{20}O_{10}}$$

(Wie der Praxis des Bierbrauers und des Spiritusfabrikanten bekannt ist, bildet sich bei etwas höherer Maischtemperatur (65—70°) im Verhältniss mehr Dextrin als Maltose, bei niedrigerer Temperatur (unterhalb 64°) dagegen mehr Maltose, was auch durch O'SULLIVAN's Formeln (s. o.) ausgedrückt wird, unterhalb 60° findet die Gleichung von BROWN Platz. Die durch das vielfach beim Maischen angewandte BALLING'sche Saccharometer angegebenen »Procente« zeigen die Summe von Maltose und Dextrin an.)

BROWN und HERON waren der Ansicht, dass die bei successivem Abspalten von Maltose nachbleibenden Gruppen ebenso viele verschiedene Dextrine darstellen, deren Eigenschaften von denen der löslichen Stärke bis zu denen der Maltose allmählich und regelmässig sich verändern, indem die specifische Drehung sich allmählich vermindert, die Reductionsfähigkeit gegen

Digitized by Google

FEHLING'sche Lösung sich allmählich erhöht. In der letzten Abhandlung sagen jedoch BROWN und MORRIS (671), dass die Eigenschaften der Zwischenprodukte sich durch die alleinige Gegenwart von Maltose und einem nicht reducirenden Dextrin von $(\alpha)j$ 216°, $(\alpha)_D = 194.8°$ erklären lassen.

Von BONDONNEAU werden die Dextrine mit α, β, γ-Dextrin unterschieden, von O'SULLIVAN werden Erythrodextrin und Achroodextrin mit α, β-Dextrin bezeichnet.

Zwischen Achroodextrin und Maltose liegt nun noch ein von HERZFELD (672) hergestellter von BROWN und MORRIS (673), wenn auch mit einigen Differenzen, anerkannter Körper, das Maltodextrin, welches der Maltose sehr nahe steht (vielleicht BONDONNEAU's γ-Dextrin ist) und nach BROWN und HERON unvergährbar ist. HERZFELD fand für noch etwas maltosehaltiges Maltodextrin $(\alpha)_D = 169.9$ bis 170·4°. BROWN und MORRIS geben $(\alpha)j = 193.1$—193·6 (nach 24:21·67 ber. ist dies $(\alpha)_D = 174.5°$) an.

Die Reihe der aus Stärke entstehenden Produkte wäre also folgende:

	Stärke	Jodreaction blau.
	Lösl. Stärke (Amylodextrin)	
Dextrinarten	Erythrodextrin . .	Jodreaction violett und roth.
	Achroodextrin . .	Jodreaction fehlend.
	Maltodextrin (s. u.) .	Jodreaction fehlend.
	Maltose	FEHLING'sche Lösung wird reducirt, BARFOED's Reagens nicht.
	Dextrose	Beide werden reducirt.

Uebrigens meinen BRÜCKNER (674), sowie MUSCULUS und ARTHUR MEYER (675), dass Erythrodextrin nicht existire, indem es nur ein Gemenge von mit Jod sich nicht färbendem Dextrin mit wenig löslicher Stärke (Amylodextrin) sei, und in der That giebt Achroodextrinlösung, welcher man wenig lösliche Stärke zugemischt hat, die violette Jodreaction des Erythrodextrins.

Als specifische Drehung der genannten Produkte werden folgende Zahlen angegeben:

Stärke als Kleister hat nach BROWN und HERON die specifische Drehung $(\alpha)j = 219.5°$, nach 24:21·5 reducirt, ist dies $(\alpha)_D = 197°$.

Lösliche Stärke (Amylodextrin) besitzt nach BROWN und HERON (676) $(\alpha)j = 216°$, nach 24:21·65 reducirt, ist dies $(\alpha)_D = \mathbf{194.8°}$, nach ZULKOWSKY $(\alpha)_D = 188°$, nach BÉCHAMP (677) $(\alpha)j = 210.6°$ [$(\alpha)_D = 190°$].

Dextrin. Für Dextrin, welches sie durch Behandlung mit Cyanquecksilber und Natron von jeder Spur beigemengten Zuckers befreit haben, geben BROWN und MORRIS (678) $(\alpha)j = 216°$ [$(\alpha)_D = \mathbf{194.8°}$]. Andere geben intermediäre Zahlen.

Maltodextrin besitzt $(\alpha)_D = \mathbf{174.5°}$ [$(\alpha)j = 193.1°$].

Mit Ausnahme des eben erwähnten nicht reducirenden Dextrins, besitzen alle anderen als »Dextrin« und Maltodextrin beschriebenen Produkte, die Fähigkeit, etwas FEHLING'sche Lösung zu reduciren.

Bei 100—110° getrocknet, scheinen alle beschriebenen Produkte vom Amylodextrin bis zum Maltodextrin die Formel $C_6H_{10}O_5$ zu besitzen.

(Ueber die obigen Produkte s. auch noch weiter unten.)

Umsetzungen der Stärke.

Mit concentrirten Säuren kalt verrieben, bildet Stärke dicken Kleister, war es Schwefelsäure, so entstehen verschiedene

Stärkeschwefelsäuren, welche Rechtsdrehung besitzen, amorphe Salze

Digitized by Google

liefern (679, 680, 681) und leicht zu Schwefelsäure und Stärke resp. Dextrin und Dextrose zerfallen, und welche, je nachdem die Einwirkung der Schwefelsäure bei geringerer oder höherer Temperatur stattgefunden hatte, stärker oder schwächer drehen; bei 30—35° entsteht ein Dextrin von $(\alpha)_D = 133{\cdot}7°$ (s. Cellulose nnd Dextrose).

Chlorsulfonsäure liefert die bei Dextrose beschriebenen Derivate (682).

Mit stärkerer Schwefelsäure und besonders Salzsäure längere Zeit erhitzt, liefert Stärke, neben Humin und Ameisensäure, Lävulinsäure und sie ist das beste Material zur Herstellung der letzteren (683).

Salpetersäure wirkt erst invertirend, dann oxydirend und liefert Zuckersäure (684), Weinsäure, Oxalsäure etc.

Rauchende Salpetersäure liefert Salpetersäureester, sogen. Mono-, Di- und Tetranitrostärke oder auch Xyloïdin genannt (685) (s. u.).

Mit Brom entsteht Gelbfärbung.

Mit Chlor sowie Brom und Silberoxyd liefert Stärke Dextronsäure (686), welche nach HERZFELD identisch mit Glyconsäure ist (687).

Mit Jod entsteht blaue Jodstärke (s. u.).

Mit Ammoniak erhitzt, bildet Stärke braune, stickstoffhaltige Körper (688).

Mit gegen 2 $\frac{0}{0}$ oder mehr haltender Kali- oder Natronlauge schwillt Stärke zu dickem, durchscheinendem Kleister auf, verschiedene Stärkearten verhalten sich hier etwas verschieden.

Diese Lösungen besitzen nach einer alten kurzen Angabe von VENTZKE kein Drehungsvermögen (689), nach BÉCHAMP (690) dagegen besitzt mehrere Stunden mit Kali gekochte Stärke $(\alpha)_j = 211°$, und nach TH. THOMSEN (691) ist $(\alpha)_D$ der in verdünnter Natronlauge gelösten Stärke = 168°.

Fällt man die alkalische Gallerte mit Alkohol, giesst ab, löst das Ausgefallene in wenig Wasser und fällt wieder, so erhält man

Stärke-Kalium, $C_{24}H_{39}O_{20}K$ (692), und
Stärke-Natrium, $C_{24}H_{39}O_{20}Na$,

als amorphe, alkalisch reagirende Niederschläge, welche beweisen, dass Stärke wenigstens 24 C im Molekül enthält (s. pag. 23).

Alkoholisches Natron ist ohne Wirkung (693).

Beim Schmelzen mit Kali entstehen Oxalsäure, Essigsäure u. s. w.

Beim Destilliren mit Kalk entsteht Metaceton u. s. w. wie aus Zucker.

Stärke ist der Hefe unzugänglich, aber der Wirkung anderer Fermente, besonders der Milch- und Buttersäurefermente, leicht zugänglich, Kleister säuert folglich leicht. Eine besondere Mucor-Art soll Stärke und Dextrin verzuckern und dann zu Alkohol vergähren (694).

Umwandlung von Kohlenhydrat in Fett.

Es sei erlaubt, an dieser Stelle einige Andeutungen über eine Frage, welche bei der Ernährung von grosser Wichtigkeit ist, zu bringen, d. h. die Frage, ob das Fett, welches sich im Thierkörper besonders beim Mästen ansetzt, aus den Kohlenhydraten und speciell der Stärke der Nahrung stammen kann.

Nachdem erkannt war, dass das Fett der verzehrten Nahrung nicht genügt, den Fettansatz des gemästeten Thieres hervorzubringen, nahm man mit PETTENKOFER nnd besonders VOIT (1136) an, dass das Eiweiss oder die Proteïnstoffe des Futters einen Theil des angesetzten Fettes liefern, und in vielen Fällen ist das genossene Proteïn auch hierfür hinreichend, wenn man die Zahl von HENNE-

BERG (1137) annimmt, wonach 100 Thle. Proteïn im maximum 51·4 Thle. Fett liefern können.

Nun ist jedoch in älterer Zeit wahrscheinlich gemacht (1138) und in neuerer Zeit (1138—1144) bestimmt nachgewiesen, dass, besonders wenn Gänse und Schweine mit fett- und eiweissarmer und stärkereicher Nahrung gemästet werden, das factisch angesetzte Fett nur zum kleinen Theil von dem Eiweiss oder dem Fette des Futters herrühren kann, indem der Kohlenstoff der letzteren oder auch das HENNEBERG'sche Fettäquivalent des Proteïns nur für einen Theil des angesetzten Fettes hinreicht.

Folglich bleibt nichts anderes übrig, als Umwandlung von Kohlenhydrat in Fett anzunehmen, welche durch Vermittelung des thierischen Organismus stattfindet. Aehnliches mag bei der Wachsbildung durch die Bienen der Fall sein, indem nach einigen Angaben die Wachsbildung bei Ernährung mit reinem Honig fortdauert (1145), nach anderen freilich nicht.

Wie die obigen Umwandlungen geschehen, ist unbekannt, denn von Fettbildungen aus Kohlenhydraten ausserhalb des Organismus weiss man nichts, höchstens kann man Umsetzungen in den Pflanzen (z. B. die vermuthete Bildung von Oel aus Stärke beim Reifen) oder Bildung von Buttersäure und Glycerin bei Gährungen u. s. w. heranziehen.

Verbindungen der Stärke.

Ausser den oben beschriebenen Derivaten mit Alkali, Schwefel- und Salpetersäure sind noch eine ganze Reihe von Derivaten mit Basen und mit organischen Säuren bekannt.

Stärkekleister giebt mit Baryt- und Kalkwasser sowie mit Bleiessig und mit Zinnsalzen Niederschläge, welche zum Theil untersucht sind, ebenso mit Borax und mit Gerbsäure.

Mit Essigsäure-Anhydrid entsteht

Stärke-Triacetat, $C_6H_7O_2(C_2H_3O_2)_3$ (695), eine amorphe, mit Jod sich bläuende Masse, welche mit Alkali Stärke regenerirt.

Jodstärke.

Bei der wichtigsten Reaction der Stärke, der Blaufärbung mit Jod, bildet sich Jodstärke, welche meist als innige Anlagerung oder Einlagerung von Jod in Stärke aber nicht als eigentliche chemische Verbindung betrachtet wird. Siehe älteres über Jodstärke (697a). BONDONNEAU dagegen betrachtet Jodstärke als $(C_6H_{10}O_5)_5J$ (665a) und nach F. MYLIUS (696) ist in blauer Jodstärke stets ausser Jod etwas Jodwasserstoff vorhanden, und wird Stärke von Jod, welches keine Spur HJ enthält, nur gelb gefärbt. Blaue Jodstärke hält gegen 18§ Jod und ist $(C_{24}H_{40}O_{20}J)_4HJ$. In trocknem Zustande ist sie braun. Setzt man zu Stärke und Jod statt Jodwasserstoff Jodkalium, -natrium, -baryum, -zink, so bilden sich die entsprechenden Metallverbindungen.

Jodstärke wird durch schweflige Säure, arsenige Säure, unterschwefligsaures Natron, Alkali, kohlensaures Alkali, ja sogar durch Alkohol und beim Erwärmen durch Wasser zerlegt.

Durch Erwärmen entfärbte Lösungen von Jod und Stärke werden beim Erkalten wieder blau, nach sehr langem Erhitzen mit Wasser dagegen erscheint das Blau nicht wieder, weil das Jod in Jodwasserstoff übergegangen ist, welcher die Stärke nicht färbt, oder weil das Jod (in offenen Gefässen) z. Th. verflüchtigt ist.

Qualitativer Nachweis der Stärke.

Fast ausschliesslich mit Jod. Am besten mit einer Lösung von Jod in Jod-

kalium, oder auch mit wässriger Jodlösung, indem man ein Stückchen Jod in die betreffende wässrige Flüssigkeit bringt.

Man muss die betreffenden Flüssigkeiten schwach sauer halten, und so stark wie möglich abkühlen, ferner erst wenig und dann allmählich mehr Jod hinzubringen, da zuweilen andere Stoffe, z. B. Achroodextrin, Jod binden oder auch später die Reaction hindern.

Geringe Mengen Stärke fällt man aus Dextrin haltenden Flüssigkeiten wie Maische etc. durch Zusatz von Alkohol und Gerbsäure, man filtrirt ab, wäscht aus, wodurch die Gerbsäure entfernt wird, und prüft mit Jodlösung [BURKHARDT (1135)].

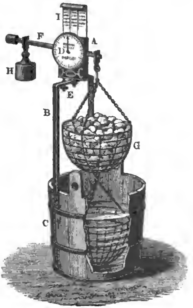
Ist Blaufärbung constatirt, so erhitzt man die auf Stärke zu prüfende Substanz mit Säure und prüft auf Reductionskraft gegen FEHLING'sche Lösung.

Quantitativer Nachweis der Stärke (697).

a) Abscheidung in Substanz. Kann nur annähernde Resultate geben.

b) In Vegetabilien durch Bestimmung des specifischen Gewichts.

Fast nur für Kartoffeln in Gebrauch; es beruht diese Methode auf Vergrösserung des specifischen Gewichtes der Kartoffeln durch die Stärke. Zuerst von BERG, dann u. A. von KROCKER angewandt, ist die Methode besonders von MÄRCKER, HOLDEFLEISS, BEHREND, MORGEN controlirt, und von diesen und vielen Anderen sind bequeme und hinreichend genaue Apparate zur Bestimmung des specifischen Gewichtes der Kartoffeln construirt. Ausser dem KROCKER'schen Aräometer, mit welchem man das specifische Gewicht von Salzwasser, in welchem die Kartoffeln gerade schwimmen, bestimmt, und dem STOHMANN'schen Apparat mögen die Waagen von HURTZIG und REIMANN angeführt werden (698) (Fig. 175).



(Ch. 175.)

REIMANN's Feder- und Gewichts-Waage zur hydrostatischen Bestimmung des spec. Gewichts der Kartoffeln. Man wägt in dem oberen Korbe 5 Kilo Kartoffeln, bringt sie dann in den unteren Korb und erfährt dadurch den Gewichtsverlust in Wasser.

$$\frac{\text{Ursprüngliches Gewicht}}{\text{Gewichtsverlust}} = \text{Spec. Gew.}$$

Auszug aus der Tabelle von BEHREND, MÄRCKER und MORGEN:

Spec. Gew.	Trockensubstanz-Procente	Stärke-Procente
1·080	19·7	13·9
1·085	20·7	14·9
1·090	21·8	16·0
1·095	22·9	17·1
1·100	24·0	18·2
1·105	25·0	19·2
1·110	26·1	20·3
1·115	27·2	21·4
1·120	28·3	22·5
1·125	29·3	23·5
1·130	30·4	24·6
1·135	31·5	25·7
1·140	32·5	26·7
1·145	33·6	26·8

Die Procentzahlen sind übrigens immer nur annähernd richtig, weil wegen der neben dem Stärkemehl vorhandenen stets etwas in der Menge variirenden Bestandtheile der Kartoffeln, die Relation zwischen dem speci-

fischen Gewicht und dem Stärkegehalt selten genau dieselbe ist, wie sie in den betreffenden Kartoffeln, deren Untersuchung zur Aufstellung der Tabellen geführt hat, war.

c) Bestimmung als Dextrose.

Man führt die Stärke durch Behandlung mit Säure in Dextrose über, bestimmt letztere mit FEHLING'scher Lösung oder gewichtsanalytisch und rechnet nach $C_6H_{12}O_6:C_6H_{10}O_5 = 180:162 = 111·1:100$ oder 10:9 auf Stärke um.

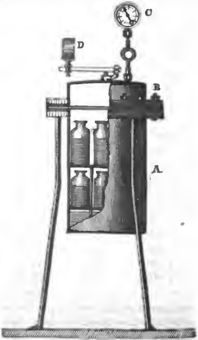
Die Hydrolyse der Stärke geschieht am besten mittelst Salzsäure nach R. SACHSSE's (638) Methode. 2·5—3 Grm. trockene Stärke (oder soviel der betreffenden Substanz, wie 2·5—3 Grm. Stärke entspricht) werden in einem Kolben mit 200 Cbcm. Wasser und 20 Cbcm. Salzsäure von 1·125 spec. Gew. drei Stunden lang am Rückflusskühler im Wasserbade gekocht. Darauf neutralisirt man genau mit Kalilauge oder Natriumcarbonat, füllt zu bestimmtem Volum auf und bestimmt die gebildete Dextrose nach den bei Dextrose gegebenen Normen.

Sind andere Kohlenhydrate oder auch Cellulose vorhanden, welche durch die Salzsäure ebenfalls in Dextrose übergeführt werden könnten, so muss man vorher die Stärke durch Erhitzen mit Wasser in geeigneten Druckapparaten auf 130° oder aber mit Malzextrakt oder Diastase auf 61° in Lösung bringen, von der Cellulose u. s. w. abfiltriren und darauf die Salzsäurebehandlung folgen lassen (699).

Als Apparate, in welchen man bequemer als in zugeschmolzenen Röhren grössere Mengen Flüssigkeit auf Temperaturen oberhalb ihres Siedepunktes erhitzen kann, sind die von LINTNER construirten »Druckflaschen« (Fig. 176) und ein nach SOXHLET's Angabe hergestellter Apparat aus innen verzinntem starkem Kupfer

(Ch. 176.)

LINTNER'sche **Druckflasche.** Durch die Schraube wird eine Glasplatte auf den glatt geschliffenen Rand der Flasche gedrückt. Zwischen Platte und Glasrand wird ein Gummiplättchen gelegt.



(Ch. 177.)

SOXHLET's **Druck-Erhitzungs-Apparat.**

mit durch Schrauben fest verschlossenem Deckel, s. a. (700), Manometer und Sicherheitsventil, in welchem man wässrige Flüssigkeiten bis auf 140° und mehr erhitzen kann (Fig. 177), zum Stärkeaufschliessen zu empfehlen.

In den Apparat wird etwas Wasser gegeben und in dieses, durch ein passendes Gestell gehalten, verschiedene Gläser mit der stärkehaltigen Substanz, Wasser und eventuell etwas Weinsäure gesetzt; beim Erhitzen des Apparates auf 130—140° nimmt natürlich alles darin befindliche diese Temperatur an.

Verwendet man Malzextrakt zum Löslichmachen der Stärke, so muss man gemessene Mengen desselben verwenden, deren Gehalt an Kohlenhydrat man in einer bestimmten Menge auf dieselbe Weise wie in der Untersuchungssubstanzprobe ermittelt und von der in der Probe gefundenen Menge abzieht.

Faulenbach (701) verwendet wenig eines glycerinhaltigen Malzextrakts bestimmter Zusammensetzung; mit diesem Malzextrakt wird die Substanz, welche etwa 2 Grm. Stärke entspricht, 2 Stunden bei 50—60° digerirt, und darauf die nun erhaltene Lösung filtrirt, mit Salzsäure verzuckert und titrirt oder auf andere Weise die Dextrose bestimmt. Man zieht dann 1 Milligrm. von der gefundenen Menge Dextrose ab als von der kleinen Quantität Malzextrakt hinzugebracht.

Von sonstigen Methoden zur Bestimmung der Stärke sind die folgenden anzuführen:

Nach Dubrunfaut's älterer von Effront (701a) verbesserter Methode zerreibt man die Stärke mit conc. Salzsäure, verdünnt die Lösung auf ein bestimmtes Volum und polarisirt, indem man $(\alpha)_D = 192{\cdot}4°$ (nach Effront's Daten berechnet, T.) annimmt.

Effront (701a) empfiehlt, das Stärke haltende Material (Mehl u. s. w.) mit Malzaufguss zu verzuckern, die Lösung zu polarisiren, so die Drehung von Dextrin und Maltose zusammen zu bestimmen, dann die Flüssigkeif mit Ammoniak zu erhitzen, nachher mit unterchlorigsaurem Natron zu behandeln, Salzsäure zuzusetzen und wieder zu polarisiren. Durch die genannten Reagentien soll die Maltose zerstört, das Dextrin dagegen nicht angegriffen werden; man kann also nach den Resultaten der letzten Polarisation das Dextrin berechnen und aus den verschwundenen Polarisationsgraden die Maltose; aus Dextrin und Maltose ergiebt sich dann die vorhanden gewesene Stärke.

A. Girard benutzt die Eigenschaft der Stärke, Jod in bestimmtem Verhältniss zu binden (nach Girard bindet 1 Grm. lösliche Stärke 0·157 Grm. Jod, s. oben Jodstärke) zu einer titrimetrischen Bestimmung (702a).

V. Asboth gründet auf die Eigenschaft der Stärke, mit Barytwasser bei Gegenwart von Alkohol einen unlöslichen Niederschlag mit 19·8% BaO-Gehalt zu geben, ein Bestimmungsverfahren für Stärke (703a).

Einige Derivate der Stärke sind oben schon genannt. Hier möge nur noch kurz im Zusammenhange berichtet werden.

1. Lösliche Stärke oder Amylodextrin.

Specifische Drehung $(\alpha)_D = 194{\cdot}8°$.

Nachdem schon früh durch Lösen der Stärke in kalten, sei es verdünnten, sei es concentrirten Säuren, Fermenten u. s. w. und Fällen der sich mit Jod noch rein blau färbenden Flüssigkeiten mit Alkohol amorphe, »lösliche Stärke« erhalten war, gelang es Jaquelain (677a), diese in krystalloïder Form zu erhalten und W. Nägeli (639) lehrte eine sichere Bereitung. 1 Kilo Kartoffelstärke und 6 Liter verdünnte Salzsäure von 1·06 spec. Gew. lässt man 6—8 Wochen bei gewöhnlicher

Temperatur stehen, worauf die anscheinend unveränderten Körnchen mit Jod nicht mehr blau, sondern gelb gefärbt werden. Nach dem Auflösen in warmem Wasser färbt sich die Lösung mit Jod violett, und nach NÄGELI erhält man durch Ausfrieren Sphärokrystalle von Amylodextrin. Nach PFEIFFER und TOLLENS ist letzteres ziemlich schwierig (702). ZULKOWSKI stellt lösliche Stärke durch Erhitzen von Stärke mit Glycerin her (s. o.).

Lösliche Stärke oder Amylodextrin kommt ebenfalls in den Körnern vor, welche man in besonderen Varietäten von Hirse und Reis (703, 704) (dem sogen. »Klebreis« und der »Klebhirse« von Japan), von Sorghum und in anderen Pflanzen aufgefunden hat, welche sich mit Jod nicht wie Stärke blau, sondern roth färben, und welche ausserdem wenig gewöhnliche Stärke und ziemlich viel mit Jod sich nicht färbendes Dextrin enthalten. ARTHUR MEYER glaubt, dass die Körner durch ein während der Bildung einwirkendes diastatisches Ferment diese Beschaffenheit angenommen haben und vergleicht sie mit den beim Keimen stärkehaltiger Samen sich in den letzteren findenden, veränderten Stärkekörnern, s. a. Glycogen.

2. Dextrin.

Dem oben bei den Umwandlungen der Stärke mit Säuren oder Malz Mitgetheilten ist wenig hinzuzufügen. Ueber α-, β-, γ-Erythro-, Achroodextrin s. o.

Specifische Drehung $(\alpha)_D = 194 \cdot 8°$.

Aus Pferdefleisch ist von LIMPRICHT (705) Dextrin erhalten, vielleicht als Zersetzungsprodukt von Glycogen [(s. d.) $(\alpha)_j$ = ungefähr 150°].

Stärkegummi, Röstgummi, Leiocome, Gommeline sind Handelsprodukte.

Käufliches, zum Verdicken von Beizen, zum Appretiren, Kleben benutztes Dextrin wird hergestellt:

a) durch Rösten von Stärke (706) in grossen, rotirenden Trommeln auf direktem Feuer oder mit überhitztem Dampfe bei 150—160°.

b) durch Trocknen von Stärke, welche mit $\frac{2}{1000}$ Salpetersäure und 30 % Wasser angerührt wurde, bei 100—110°. Das nach b) erhaltene Produkt ist weisser als das vorige.

c) durch mässiges Behandeln von Stärke mit verdünnten Säuren oder Malz und Fällen mit Alkohol. Keines dieser Produkte ist frei von reducirender Eigenschaft auf FEHLING'sche oder BARFOED'sche Lösung, selbst nicht nach sehr häufig wiederholter Fällung.

Möglicher Weise sind manche der stark rechtsdrehenden, gummiartigen Stoffe des Pflanzenreichs als Dextrin anzusprechen.

Ueber Verbindungen des Dextrins mit Bleioxyd u. s. w. s. PAYEN (706).

Mit Chlorsulfonsäure (707) entsteht dieselbe Verbindung, welche Dextrose liefert (s. Dextrose).

3. Maltodextrin.

Dem oben Angeführten ist nichts hinzuzufügen.

$(\alpha)_D = 169—173°$.

Die jetzt folgenden Stoffe sind nicht aus Stärke direkt erhalten worden, stehen den beschriebenen Produkten jedoch jedenfalls sehr nahe.

4. Diglycose, $C_6H_{10}O_5$.

Dem Maltodextrin sehr nahe stehender Körper, welcher aus Dextrose mit Schwefelsäure (708) oder Salzsäuregas (48) (also synthetisch) entsteht. Man vermischt eine Lösung von 30 Grm. Dextrose in 30 Grm. concentrirter Schwefelsäure mit 800 Grm. absolutem

Alkohol und erhält so eine alkoholische Verbindung der Diglycose, welche beim Trocknen oder beim Kochen mit Wasser den Alkohol verliert und dann $C_6H_{10}O_5$ oder nach MUSCULUS und ARTHUR MEYER $C_{18}H_{30}O_{15}$ ist. Amorph. Rechtsdrehend. $(\alpha)_D = 131—134°$.

Geht mit Säuren, aber nicht mit Hefe in Dextrose über. Aehnlich wie Dextrose verhalten sich auch andere Glycosen. Auch mit Cellulose und mit Stärke entsteht dasselbe von HÖNIG und SCHUBERT als »End-Dextrin« bezeichnete Produkt von $(\alpha)_D$ = ca. 130°.

Die bei der Dextrose beschriebenen Acetylderivate, welche sich von der Formel $C_{12}H_{22}O_{11}$ ableiten, sollen der Diglycose angehören und liefern eine der letzteren gleichende, amorphe Masse beim Zerlegen (709).

5. Glycosan, $C_6H_{10}O_5$ (709a).

Glucosan.

Amorphes Gummi, welches beim Erhitzen von Dextrose auf 170° entsteht. Noch beigemengte Dextrose entfernt man durch Gährung und beseitigt die Färbung durch Kohle. Aus einigen Glycosiden soll es durch Ueberhitzen mit Wasser entstehen (701a).

Glycosan ist rechtsdrehend, nicht gährungsfähig. Durch verdünnte Säuren soll es in Dextrose zurückverwandelt werden, vielleicht ist es identisch mit Diglycose.

6. Dextran, $C_6H_{10}O_5$.

Wie Handwörterb. IV, pag. 292 beschrieben, findet in Rübensaft und anderen Pflanzensäften zuweilen schleimige Gährung und Bildung von Gallertsubstanzen [Froschlaichsubstanz SCHEIBLER's (710)] statt, ferner bildet sich bei der Milchsäuregährung zugleich Gummi. Diese Stoffe, welche z. Th. aus einem dem Dextrin sehr nahe stehenden Kohlenhydrat bestehen, das in Wasser nur quillt, in Kalkmilch dagegen sich löst, sind von BRÜNING (711) als Gährungsgummi, von SCHEIBLER als Dextran, von BÉCHAMP (712) als Viscose beschrieben (713); s. a. ZULKOWSKY (1132). Das Dextran findet sich zuweilen in unreifen Rüben und auch in der Melasse (Dextrin).

Es wird aus den betr. Lösungen durch Alkohol gefällt, ist amorph, indifferent gegen FEHLING'sche Lösung und dreht stark rechts, $(\alpha)_D$ nach SCHEIBLER = 200°, $(\alpha)_j$ = 223° nach BUNGE und ähnlich nach BÉCHAMP [für Dextrin ist nach BROWN und MORRIS $(\alpha)_D = 193·9°$ angegeben (s. o.)].

Mit verdünnten Säuren erhitzt, geht es quantitativ in Dextrose (710) über. Fermente wirken wenig oder nicht. Mit Salpetersäure oxydirt, bildet es Oxalsäure (wohl auch Zuckersäure etc.). Schleimsäurebildung ist nicht angegeben. Mit rauchender Salpetersäure bildet es Nitroverbindungen (710, 712).

Bleiessig fällt es aus.

Das Dextran kommt also in zwei Zuständen vor, erstens als eigentliche in Wasser unlösliche Gallerte, die sogen. Froschlaichsubstanz, zweitens aber als lösliches Gummi resp. Dextran. Mir scheint, dass die unlösliche Substanz zur löslichen im selben Verhältniss steht wie z. B. die Muttersubstanzen der Metapectinsäure, der Arabinsäure, des (linksdrehenden) Lävulans etc., welche ebenfalls in Wasser unlösliche Gallertsubstanzen sind und durch Erwärmen mit Alkalien löslich werden (s. a. Pectin). Wahrscheinlich steigt die Molekulargrösse mit zunehmender Schwerlöslichkeit.

7. Gallisin, $C_{12}H_{24}O_{10}$ (vielleicht $nC_6H_{10}O_5$. T.).

Als Gallisin ist von C. SCHMITT, A. COBENZL (714) und J. ROSENHEK (715) ein gummiartiges Produkt beschrieben, welches beim Gähren von käuflichen Stärke- oder Traubenzucker-Lösungen und von damit gallisirtem Wein zurückbleibt. Man erhält es aus obigen nach Zusatz von Hefe oder freiwillig gegohrenen

Flüssigkeiten durch Niederschlagen mit Alkohol und Aether, Behandeln mit Thierkohle etc. oder auch aus dem abgedampften Wein durch möglichstes Lösen des Rückstandes in Methylalkohol, Filtriren und Behandeln des Abdampfrückstandes des Methylalkohols mit Alkohol und Aether als weisses, der Stärke ähnliches Pulver.

Die Zusammensetzung soll $C_{12}H_{24}O_{10}$ sein (den Ueberschuss von Wasserstoff könnte man dadurch erklären, dass die betr. Substanz nicht bei 100° getrocknet worden und noch alkohol- oder ätherhaltig gewesen ist. T.

Es dreht rechts (715), jedoch viel schwächer als Dextrin, Maltodextrin etc. $(\alpha)_D = 68{\cdot}036° + 0{\cdot}171481\,q$. Es reducirt FEHLING'sche Lösung ungefähr halb so stark wie Dextrose (5:11).

Kochen mit verdünnten starken Säuren und Oxalsäure wandelt es in Dextrose um.

Salpetersäure liefert Zuckersäure (oder eine Isomere). Brom und Silberoxyd giebt syrupförmige Säuren. Mit Hefe gährt es nicht, wohl aber, wenn es vorher mit Pankreas digerirt wurde. Chlorsulfonsäure liefert amorphe Baryumsalze einer gepaarten Schwefelsäure.

Gallisin-Hexacetat, $C_{12}H_{18}O_4(C_2H_3O_2)_6$, entsteht beim Erhitzen auf 130—140° unter Druck mit Essigsäure-Anhydrid. In Alkohol lösliche, glasartig amorphe Masse, welche mit Alkohol von Gallisin getrennt wird, und welche in alkoholischer Lösung mit Kali amorphes Gallisin-Kalium, $C_{12}H_{23}KO_{10}$, liefert.

Gallisin-Baryt und Gallisin-Bleioxyd (s. d.).

Gallisin ist der Gesundheit nicht schädlich (714).

Es steht jedenfalls dem Dextrin etc. sehr nahe.

8. Weingummi (716).

Ein rechtsdrehendes Gummi ist von PASTEUR, BÉCHAMP, NEUBAUER im Wein gefunden und auf dieselbe Art, wie LANDWEHR das thierische Gummi (s. u.) fällte, nämlich mit Eisenchlorid und kohlensaurem Natron fällbar. Es wirkt durch Kochen mit Säure reducirend. Im Uebrigen ist wenig Näheres bekannt. Jedenfalls steht es dem Gallisin und Dextrin sehr nahe.

9. Glycogen, $C_6H_{10}O_5$ oder $C_{36}H_{62}O_{31}$ (717, 725).

Von CL. BERNARD (718) und HENSEN (718a) in der Leber entdecktes Kohlenhydrat, welches dem Dextrin und der löslichen Stärke nahe steht. Es ist sehr genau von BRÜCKE (719), KÜLZ (717) und vielen anderen Physiologen und Chemikern wegen seiner Wichtigkeit für die Lehre des Diabetes studirt worden.

Es wird in der Leber des gesunden Organismus aufgespeichert, und diesbesonders, wenn amylumhaltige Nahrung genossen ist, aber auch nach Eingang von anderen Kohlenhydraten, wie Rohrzucker, Milchzucker, Glycosen, ferner auch Glycerin (733a) findet nach v. MERING (721), KÜLZ (720) u. A. Zunahme des Leberglycogens statt, dagegen nicht nach dem Genuss von Inosit, Erythrit, Quercit (733a).

Glycogen findet sich ferner besonders in den Muskeln (bis 0·6—0·7 %), und in geringer Menge auch in verschiedenen Organen des Körpers der Menschen und der höheren Thiere und zwar bereits im Fötalleben.

Aus den Muskeln verschwindet es ganz oder zum Theil bei der Arbeit oder beim Hungern (s. u. a. 731a). Ferner findet es sich in beträchtlicher Menge in den Austern und anderen Mollusken u. s. w. (724, 725), so hielt *Cardium edule* 14 % der Trockensubstanz an Glycogen.

Mehrfach ist Glycogen in den Pflanzen aufgefunden worden, besonders L. ERRERA (726) hat dasselbe in vielen Pilzen (Ascomyceten) gefunden, z. B. in *Tuber melanosporum* oder der Trüffel, ferner *Aethalium septicum* (727, 728), *Mucor Mucedo* (726) etc., vielleicht auch in der Hefe (729).

Eine mit Jod sich violettfärbende Schleimsubstanz, wie er sagt glycogener Natur, hat STÜDE (730) aus *Evernia prunastri* abgeschieden (s. Pflanzenschleim).

Man stellt das Glycogen am besten dar durch Zerreiben der möglichst frischen Leber von gut gefütterten Kaninchen, Hunden, Kälbern mit Wasser und Sand in einem heissen Mörser, Kochen (eventuell noch mit etwas Kalilauge, da das Glycogen sich sonst schwerer löst), Auspressen des Breies, Fällen der Eiweisskörper nach BRÜCKE (719) mit Salzsäure und einer Lösung von Kaliumquecksilberjodid und Salzsäure und Ausfällen des Glycogens mit Alkohol. Zur Reinigung löst man es wieder in Wasser, setzt etwas Essigsäure oder Salzsäure zu und fällt wieder mit Alkohol, oder aber man kocht mit verdünnter Kalilauge, setzt Säure zu und fällt mit Alkohol.

Das Glycogen wird nach TICHANOWITSCH (733a) und nach SEEGEN bei verschiedener Fütterung der Versuchsthiere mit verschiedenen Eigenschaften erhalten, dagegen sprechen die neueren Autoren, besonders MUSCULUS und v. MERING (729a) nur von einem Glycogen, doch mögen neben Glycogen in der Leber zugleich mehr oder weniger durch Alkohol fällbare Umsetzungsprodukte vorhanden sein können.

Glycogen ist in warmem Wasser leicht löslich, und Alkohol schlägt es nieder, jedoch dies um so schwerer, je reiner es ist, und ganz aschenfreies Glycogen wird ziemlich vollständig nur dann niedergeschlagen, wenn man etwas Kochsalz zusetzt [KÜLZ (731)]. Nach PELOUZE (732) wird es auch durch starke Essigsäure gefällt, nach ABELES (733) durch Kochen mit Chlorzink in kaum alkalischer Lösung.

Glycogen besitzt 3 charakterische Eigenschaften:

a) Seine Lösungen sind nicht klar, sondern stets opalisirend. Kali sowie Essigsäure wirken klärend.

b) Die Lösungen färben sich mit Jod (nach ERRERA am besten mit Lösungen von Jod in Jodkalium) roth bis braun. Diese Färbung verschwindet (wie die Jodstärkereaction) beim Erhitzen und bei Zusatz von Stoffen, welche wie Alkalien etc. die schwache Verwandtschaft zerstören.

c) Die Lösungen sind sehr stark rechtsdrehend. $(\alpha)_D$ nach KÜLZ = 211° (734) in der Verdünnung von 0·6 §, welche das Polarisiren zulässt, nach LANDWEHR (735) 213·3° (also ein Weniges stärker als Amylodextrin).

d) Die Lösungen werden durch Alkohol (am besten 2 Thle. absoluten Alkohol auf 1 Thl. Lösung) gefällt.

Man kann das Glycogen nahe dem Amylodextrin einreihen, und die erste Umwandlung des Glycogens, wobei die Opalescenz desselben verschwindet, würde die Umwandlung in Erythrodextrin sein, woran sich dann die Umwandlung des letzteren in Achroodextrin und Maltose resp. Dextrose schliesst. Siehe auch die Untersuchungen von STSCHERBAKOFF, welcher 3—4 dextrinartige Zwischenprodukte von abnehmender specifischer Drehung beschrieben hat.

Zersetzungen des Glycogens.

Beim Erhitzen mit Wasser auf 150—160° bildet Glycogen gährungsfähigen Zucker (549). Durch Erwärmen mit verdünnten Säuren (738, 738a, 736, 739a) wird Glycogen zuerst seiner Opalescenz und der Jodreaction beraubt,

die Flüssigkeit gewinnt sehr bald die Fähigkeit, FEHLING'sche Lösung zu reduciren, noch lange jedoch bleibt die Eigenschaft, durch Alkohol gefällt zu werden (737, 738).

Das Glycogen wird so in Dextrin (Glycogendextrin, Achrooglycogen) verwandelt, welches dieselbe Drehung wie Glycogen besitzen soll (736).

Dann (wohl zugleich) entstehen Maltose (737, 739) und mit Säuren schliesslich Dextrose (739), s. a. STSCHERBAKOFF (740a).

Sämmtliche diastatischen Fermente, speciell Malz-Diastase, ferner Fermente aus Leber, Pankreas, Blut, Speichel etc. wirken umwandelnd, wie unter Anderen SEEGEN (735a), BÖHM und HOFMANN (736), NASSE (722), MUSCULUS und MERING (737), ferner EBSTEIN (739a) constatirt haben (736).

Es folgt hieraus, dass, falls die Leber oder die Muskeln, aus welchen man Glycogen herstellen will, nicht ganz frisch sind, man theilweise statt reinen Glycogens dextrinhaltiges Glycogen oder auch wenig durch Alkohol fällbares, wohl aber Maltose oder Dextrose erhalten kann. KÜLZ hat übrigens nachgewiesen, dass noch 24 Stunden oder länger nach dem Tode die Leber Glycogenreactionen giebt, und mit verdünnten Säuren oder auch Kohlensäure in Berührung hält sich das Glycogen recht lange, wenigstens theilweise unzersetzt, selbst in der Leber.

Es ist dieser Einfluss der Kohlensäure ein recht wichtiger, weil er die geringe Umsetzung des Glycogens im gesunden Körper bedingt. In pathologischer Beziehung vermag man die beim *Diabetes mellitus* auftretende gesteigerte Zuckerausscheidung im Harn durch relative Verminderung der Kohlensäure in den Geweben zu verstehen, indem in diesen Fällen der Einfluss der diastatischen Fermente auf das Glycogen nicht genügend regulirt wird (739a).

Dass LIMPRICHT aus Pferdefleisch Dextrin (s. d.) erhielt, beruht vielleicht darauf, dass das ursprünglich vorhanden gewesene Glycogen sich umgesetzt hat.

Der in der todtenstarren Leber gefundene Zucker ist nach SEEGEN und KRATSCHMER (740) sowie KÜLZ Dextrose, nach MUSCULUS und MERING (737) ist daneben Maltose vorhanden.

Salpetersäure oxydirt Glycogen und bildet unter Anderem Oxalsäure, wahrscheinlich auch Zuckersäure etc.

Brom und Silberoxyd liefern nach CHITTENDEN (742) Glycogensäure, welche vielleicht mit Glyconsäure identisch ist.

Verbindungen des Glycogens.

Concentrirte Salpetersäure mit concentrirter Schwefelsäure bildet nach LUSTGARTEN (743) Glycogen-Dinitrat, $C_6H_8O_3(NO_3)_2$, eine weisse, klumpige, verpuffende Masse, welche durch Schwefelammonium in Dextrin von $(\alpha)_D = 194°$ verwandelt wird. Löst man das Dinitrat in Salpetersäure (ohne Schwefelsäure) und setzt Wasser zu, so scheidet sich weisses pulverförmiges Glycogen-Mononitrat ab.

Essigsäure-Anhydrid bildet nach SCHÜTZENBERGER (744) Glycogen-Triacetat, $C_6H_7O_2(C_2H_3O_2)_3$, eine amorphe Masse, welche durch Verseifung »Glycogen oder analoges« (Diglycose?) liefert.

Glycogen-Baryt. Wenn man Glycogenlösung mit Barytwasser versetzt, erhält man Niederschläge, welche nach NASSE (745) je nach dem gegenseitigen Verhältnisse der Componenten auf 100 Thle. Glycogen von 28—42 % $Ba(OH)_2$ enthalten können und bei überschüssigem Glycogen ca. 20 % $Ba(OH)_2$ enthalten, was auf $(C_6H_{10}O_5)_5Ba(OH)_2$ deutet.

Glycogen-Bleioxyd. Bleiessig fällt Glycogenlösungen; den Bleigehalt der Niederschläge haben verschiedene Chemiker verschieden gefunden (746, 725). BIZIO (747) fand $C_{12}H_{18}PbO_{10}$. Aehnliches ist der Fall mit Gerbsäure (745).

Qualitative Reactionen s. o.

Quantitative Bestimmung s. besonders KÜLZ (747).

Man fällt die durch abwechselnden Zusatz von Salzsäure und Jodquecksilber-Jodkalium oder auch essigsaurem Zink (749) oder Chlorzink (748) gereinigten, wässrigen oder mit Hilfe von Kali bereiteten Auszüge mit 2 Vol. absolutem Alkohol, filtrirt, wäscht mit Alkohol, dann Aether aus, trocknet bei 100° und wägt, oder aber man bestimmt die Drehung der Polarisationsebene und berechnet auf $(\alpha)_D = 211°$. S. auch SALOMON (750).

9 b) Amyloïd.

Mit obigem Namen wird eine Substans beseichnet, welche jetzt nicht zu den Kohlenhydraten su rechnen ist, welche sich theils diffus (750a), theils in Form von Körnchen unter krankhaften Verhältnissen in verschiedenen Organen des Menschen (750a), z. B. der Milz, der Niere, der Lunge, der Leber, dem Gehirn findet und mit Jod oder Jod und Schwefelsäure sich roth, violett oder blau färbt (751).

NÄGELI und CRAMER (752) sahen die im Gehirn gefundenen Körnchen *(Corpora amylacea)* als swischen Stärke und Cellulose stchendes Kohlenhydrat an. Nach W. KÜHNE (753) enthält das in der Mils befindliche Amyloïd jedoch viel Stickstoff, und dasselbe fand C. SCHMIDT (753), welcher das Amyloïd auch nicht in Glycose umwandeln konnte. FRIEDREICH (751a) fand, dass Salpetersäure mit den in kranken Lungen vorhandenen Körperchen die gelbe Reaction der Eiweissstoffe liefert. Hiernach ist die Aehnlichkeit mit Stärke nur eine äusserliche, und gehört das Amyloïd zu den Eiweissstoffen (s. a. Handwörterb. III, pag. 558). Es ist wenig zersetzlich (s. ferner Amyloïd bei Pflanzenschleim).

10. Achrooglycogen.

Das von LANDWEHR (754) aus der Weinbergschnecke hergestellte Achrooglycogen ist jedenfalls dem thierischen Gummi sehr ähnlich, doch wirken Fermente unter Zuckerbildung ein.

11. Thierisches Gummi, $C_{12}H_{20}O_{10}$.

Unter diesem Namen beschreibt LANDWEHR (755) einen amorphen Körper, welcher in den Speicheldrüsen, Schleimdrüsen, im Harn (756), in der Milch (neben Milchzucker, s. d.) vorhanden ist, durch Extraction mit kochendem Wasser in Lösung gebracht und, nach Entfernung von beigemengten Eiweissstoffen durch Zusatz von Essigsäure und etwas Eisenchlorid, durch Zusatz von Eisenchlorid und kohlensaurem Natron oder Kupfersulfat und Natronlauge als Eisenverbindung gefällt wird. Dieser Niederschlag wird zur Reinigung mit Wasser ausgekocht, darauf in concentrirter Salssäure gelöst und in Alkohol gegossen, wodurch das thierische Gummi niedergeschlagen wird. Ueber Schwefelsäure getrocknet ist es $C_{12}H_{20}O_{10} + 2H_2O$, bei 120° $C_{12}H_{20}O_{10}$.

Ein von POUCHET (757) aus phtisischen Lungen hergestelltes Kohlenhydrat der Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$, welches sich mit Jod nicht färbt, wird mit dem thierischen Gummi identisch sein, doch hält es nach LANDWEHR (755) noch Eiweisstoff, ebenso THUDICHUM's Kryptophansäure und BÉCHAMP's Nephrozymase (756).

In Wasser ist thierisches Gummi leicht löslich, stark schäumend, reducirt FEHLING'sche Lösung nicht, dreht nur schwach nach rechts.

Mit verdünnten Säuren, aber nicht mit Fermenten geht es in eine Glycose über.

Einen dem thierischen Gummi jedenfalls sehr ähnlichen Körper aus den Excrementen einer Blattlaus hat L. LIEBERMANN (756a) beschrieben.

12. Lichenin.

Flechtenstärke, Moosstärke. [Letztere Namen müssen nach HÖNIG und SCHUBERT nicht dem Lichenin, sondern dem Begleiter zukommen (1131).]

Das sogen. isländische Moos, jene medicinisch gebrauchte Flechte, welche mit Wasser gekocht gallertartig gestehende Flüssigkeiten liefert, giebt beim Extrahiren mit concentrirter Salssäure und schleuniges Fällen des Extractes mit Alkohol farbloses oder schwach gelbes

Lichenin, $C_6H_{10}O_5$, als spröde, in kaltem Wasser quellende, in kochendem sich lösende Masse, letztere Lösung gelatinirt beim Erkalten (758).

Oder man kocht isländisches Moos (759), welches vorher durch Digeriren mit alkalischen Flüssigkeiten, Kalk oder Chlorkalk von Bitterstoff befreit ist, mehrfach mit Wasser aus, worauf sich unreines Lichenin aus den Extrakten absetzt, welches durch nochmaliges Kochen mit Wasser und Fällen mit Alkohol gereinigt wird. In den Auszügen soll Isolichenin gelöst bleiben. Nach HÖNIG und SCHUBERT (1131) ist neben Lichenin Stärke in amorpher Form vorhanden, welche man als Lichenin- oder Flechtenstärke bezeichnen soll.

In concentrirter Salzsäure löst es sich als glashelle Gallerte, welche durch Alkohol wieder gefällt wird, bei längerer Berührung wirkt Salzsäure umwandelnd (1131).

Jod bringt in dem Rohprodukt Bläuung hervor, besonders bläut es die durch Weingeist abgeschiedene mit Wasser gewaschene Gallerte, aber jedenfalls sehr viel weniger als Stärke, und es ist die Lichéninstärke hiervon die Ursache (1131).

Mit verdünnten Säuren erwärmt, giebt Lichenin einen Syrup, aus welchem Dextrose krystallisirt (760, 1131), mit Salpetersäure soll Zuckersäure entstehen.

Bleiessig fällt einen Niederschlag, welcher annähernd $C_{12}H_{20}O_{10}$, $2PbO$ ist.

Eisessig giebt gallertartiges

Lichenin-Triacetat, $C_6H_7O_2(C_2H_3O_2)_3$ (761a).

Mit Kali und Natron existiren auch Verbindungen.

13. A und B Amylan, $nC_6H_{10}O_5$.

Nach O'SULLIVAN in Gerste (2 % α-Amylan, 0·3 % β-Amylan), Weizen, Roggen (761). Man erschöpft Gerstenmehl mit Alkohol und extrahirt dann mit Wasser, die Lösung wird eingedampft und mit Alkohol gefällt, worauf kaltes Wasser β-Amylan löst, α-Amylan als bräunliche Masse zurücklässt, welche durch Extrahiren mit verdünnter Salzsäure, nachheriges Lösen in kochendem Wasser und Wiederfällen mit Alkohol von Aschenbestandteilen befreit wird. Beide drehen links:

α-Amylan . . . . $(\alpha)j = -24°$ (22—26°)
β-Amylan . . . . $(\alpha)j = -73°$ (72—74°).

Letzteres geht durch Behandeln mit Kalkmilch in eine dem α-Amylan im Aeusseren ähnliche —146° (144—148) drehende Modifikation über.

Beide Amylane gehen beim Erwärmen mit Säure in »Traubenzucker« über, und die Glycose aus (α)-Amylan krystallisirt mit $\alpha j = +57—58$ $[(\alpha)_D = 51·5°]$.

Die spec. Drehung ist also diejenige der Dextrose.

B. Inulin und Nahestehendes, welches, soweit bis jetzt bekannt, zur Lävulose-Reihe gehört.

Analog der Reihe der Stärke und der aus ihr durch Hydrolyse entstehenden rechtsdrehenden Produkte, deren letztes die Dextrose ist, existirt die ähnliche Reihe des Inulins, welches sich in andere linksdrehende Produkte und schliesslich Lävulose verwandelt, doch ist diese Reihe, soweit es sich jetzt übersehen lässt, weniger ausgedehnt, indem das erste, der Stärke genau analoge Produkt (772) und, wie es scheint, auch einige Zwischenprodukte fehlen. Uebrigens ist diese Reihe weniger studirt als die Reihe der Stärke.

1. Inulin, $C_6H_{10}O_5$.

Dahlin, Helenin (nicht zu verwechseln mit dem Inula-Campher, $C_{21}H_{28}O_3$, welcher auch Helenin oder Hellenin genannt wird), Alantin, Menyanthin, Synantherin, Sinistrin (s. u. Sinistrin).

Ein dem Amylodextrin entsprechender, in warmem Wasser leicht löslicher Stoff, welcher ziemlich leicht in Sphärokrystallen gewonnen werden kann.

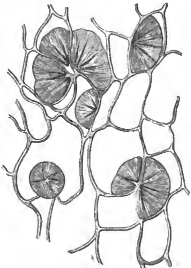
Häufig in mehrjährigen Compositen (762) oder Synanthereen, meist in den Wurzeln, resp. Knollen, und zwar stets in aufgelöster oder gallertartiger Form

vorhanden. So in den Knollen der Georginen *(Dahlia pinnata)*, der Alant- und Cichorienwurzel, in geringer Menge und zuweilen in den Topinambur-Knollen *(Helianthus tuberosus)*, ferner in den Stengeln von *Solanum Dulcamara*, Pilzen, der Lerp-Manna (762, 763, 764, 764a) etc. Das Inulin spielt in den oben genannten Pflanzen dieselbe Rolle wie bei anderen die Stärke, indem es die Form ist, in welcher das als Reservestoff für die folgende Vegetationsperiode erforderliche Kohlenhydrat im Herbste niedergelegt wird.

Da das Inulin in den betreffenden Pflanzentheilen gelöst vorkommt, so genügt bei frischen, saftigen Pflanzentheilen, wie z. B. den Georginenknollen, die Zerkleinerung und Gewinnung des Saftes durch Reiben, Pressen und Auskochen, bei getrockneten Pflanzentheilen, wie der Alant-, Cichorien- oder Löwenzahnwurzel das Auskochen mit Wasser und Abpressen, um Lösungen zu bekommen, aus welcher sich das Inulin nach eventueller Entfernung anderer Stoffe in mikrokrystallinischer Form abscheidet. Aus Lerp-Manna gewinnt man es auf obige Weise, nachdem die Manna vorher mit Weingeist von anderen Stoffen befreit ist (764a).

Zur Darstellung benutzt man am besten Georginen- (Dahlien-) Knollen im Herbste. Man kocht den Brei der zerriebenen Knollen mit Wasser und etwas kohlensaurem Kalk mehrfach aus, concentrirt die Auszüge und lässt sie gefrieren, hierdurch scheidet sich das Inulin schneller aus als durch blosses Hinstellen; das abgeschiedene unreine Inulin wird durch mehrfaches Aufkochen in warmem Wasser, Filtriren und Gefrieren schliesslich weiss und rein erhalten (765). Man wäscht es dann mit Alkohol und Aether aus und erhält es so nicht als harte Stücke, sondern als zerreibliche, poröse Masse oder Pulver. Schleim und andere Unreinigkeiten kann man mit Bleiessig entfernen, muss sich jedoch vor der invertirenden Wirkung der bei der Entfernung des Bleis freiwerdenden Essigsäure durch Zusatz von kohlensaurem Kalk oder Magnesia schützen.

Das Inulin besteht so hergestellt aus sehr kleinen, das Licht polarisirenden Sphärokrystallen, grösser erhält man letztere, wenn das Inulin sich langsam abscheidet, wie beim Ueberschichten wässriger Lösungen mit Alkohol, und besonders beim Einlegen von Inulin haltenden Pflanzentheilen in starken Alkohol (Fig. 178). Lässt man feuchtes Inulin ohne Alkohol und besonders Aether trocknen, so bildet es harte, hornartige Stücke.


(Ch. 178)

Sphärokrystalle von **Inulin**. Mikroskopischer Dünnschnitt durch eine in Alkohol gelegte Georginenknolle.

Die Zusammensetzung ist diejenige eines Kohlenhydrates $nC_6H_{10}O_5 + H_2O$, und Kiliani fand für bei 100° getrocknetes Inulin $6C_6H_{10}O_5 + H_2O$ oder $C_{36}H_{62}O_{31}$. Leicht hält auch das reinste Inulin noch Spuren Asche und stickstoffhaltige Substanz.

Das specifische Gewicht des Inulins ist nach Dubrunfaut und Dragendorff 1·46 bis 1·47, nach Kiliani 1·3491 (auf Wasser von 4° bezogen) (763, 765).

Inulin dreht links. $(\alpha)_D$ der bei 100° getrockneten Substanz = — 36—37° (766, 767),

für Substanz aus *Dahlia, Inula* und *Cichorium* (früher war etwas verschiedene Drehung, je nach dem Rohmaterial, gefunden).

Inulin ist in warmem Wasser sehr leicht löslich, scheidet sich aber langsam wieder ab, wahrscheinlich, indem übersättigte Lösungen entstehen. Gefrieren der Lösungen und Alkoholzusatz wirken beschleunigend.

Die Lösungen sind etwas opalisirend (fast wie Glycogenlösungen). Jod giebt keine Färbung. FEHLING'sche Lösung wirkt bei kurzem Erwärmen nicht ein, wohl aber nach längerem Kochen mit Wasser oder dem Erwärmen mit Säuren, weil Inulin hierbei der Hydrolyse verfällt (s. u.). Ammoniakalische Silberlösung und Goldchlorid werden reducirt (766).

Bei gelindem Erhitzen liefert Inulin gummiartige, süssschmeckende, linksdrehende Stoffe, das Pyrinulin. Von HÖNIG und SCHUBERT (1134) ist dies näher untersucht. Sie erhitzten Inulin für sich und mit Glycerin auf successiv gesteigerte Temperatur und erhielten Produkte, deren Linksdrehung mehr und mehr abnahm, ja in Rechtsdrehung überging, und welche mehr und mehr zunehmende Reductionskraft besassen. Die Stoffe sollen den Dextrinen an die Seite zu stellen sein.

Inulin unterliegt viel leichter als z. B. Stärke der Hydrolyse.

Schon längeres Erhitzen mit Wasser genügt hierzu, nach 30—40 stündigem Erwärmen auf 100° ist Inulin in Lävulose umgewandelt (nach DRAGENDORFF muss man länger erhitzen). Sehr viel schneller gelingt dies mit sehr verdünnten Säuren, es ist bis jetzt in der so entstehenden Glycose nur Lävulose nachgewiesen (768).

Wie bei der Stärke entstehen aber bei längerer Einwirkung von Wasser und Säuren Zwischenprodukte. So nach DRAGENDORFF bei 10 Stunden langem Erhitzen mit Wasser Metinulin (769), eine durch Alkohol fällbare, dem Inulin sehr ähnliche Substanz. Ferner bei 40—50 stündigem Erhitzen Levulin (Lävulin), eine durch mässigen Alkoholzusatz (3 Vol. Alkohol von 87 %) nicht, wohl aber durch absoluten Alkohol fällbare, optisch inactive, amorphe Substanz. Beide werden leicht weiter in Lävulose umgewandelt.

Augenscheinlich ist dies Lävulin identisch mit dem von VILLE und JOULIE (770), von POPP (771) und von DIECK und TOLLENS (772) aus Topinambur-Knollen abgeschiedenen Lävulin (s. d.); das dem Inulin noch sehr nahe stehende, eigentlich nur etwas löslichere Metinulin wird dem Inuloïd POPP's (773) aus den Dahlienknollen nicht fern stehen.

Concentrirte kalte Schwefelsäure bildet eine gepaarte Säure (1134).

Mineralsäuren bilden mit Leichtigkeit neben Ameisensäure und Humin Lävulinsäure (774).

Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure, Ameisensäure, Traubensäure, Glycolsäure, Glyoxylsäure (?), also den aus Lävulose entstehenden Produkten. Schleimsäure, Aepfelsäure, Essigsäure entstehen hierbei nicht (775).

Brom und Silberoxyd geben Glycolsäure (775).

Alkalische Basen lösen Inulin leicht, indem Verbindungen entstehen (s. u.). Beim Erhitzen mit Barytlösung auf 150° entsteht Gährungsmilchsäure (775).

Fermente wie Diastase, Speichel, Hefe, Invertin (775) wirken wenig oder nicht ein (776).

Natrium-Amalgam wirkt auf das Inulin nicht ein.

Verbindungen des Inulins.

Inulinlösung und Natron geben auf Zusatz von Alkohol Inulin-Natrium, $C_{12}H_{19}O_{10}\cdot Na$ oder $C_{12}H_{20}O_{10}\cdot NaOH$ (777), dies ist linksdrehend, $(\alpha) = 33°$ (766).

Innlin-Kalium hält etwas mehr Kalium (777).

Inulinlösung giebt mit Barytwasser, Bleiessig nnd Ammoniak, Galläpfelaufguss etc. Niederschläge nnd verhindert die Fällnng vom Kupfervitriol durch Alkali.

Essigsänre-Anhydrid bildet Tri-, Tetra-, Penta-, Hex- und Heptacetat, $C_{12}H_{17}O_{10}(C_2H_3O)_3$ etc. [Schützenberger nnd Naudin (778)], welche nach Ferrouillat und Savigny (767) je nach der Herkunft des Inulins etwas verschieden sein sollen (obige Formel von F. nnd S.), was Lescoeur nnd Morelle (766) in Abrede stellen.

2. Inuloïd, $C_6H_{10}O_5 + H_2O$ (773).

Ist in unreifen Topinambur- oder Dahlienknollen enthalten, dem Inulin in allen sonstigen Eigenschaften gleich, nnr löslicher als jenes in Wasser (100 Thle. Wasser von 19—20° C. lösen nach Popp 0·985 Thle. Inulin und 1·895 Thle. Inuloïd). Popp glaubt, dass es mit Lävulin (Synanthrose, s. d.) in Verbindung vorkomme.

Es liefert mit basisch schwefelsaurem Kupferoxyd eine annähernd $C_6H_{10}O_5 \cdot CuO$ zusammengesetzte Verbindung, mit Barytwasser nnd Alkohol, $C_6H_{10}O_5 \cdot BaO$.

Vielleicht ist Inuloïd identisch mit Dragendorff's Melinnlin.

3. Lävulin, $C_6H_{10}O_5$.

Levulin, Synanthrose.

Im Safte der Topinambur-Knollen *(Helianthus tuberosus)* im Frühjahr oder Sommer neben Inulin, im Herbste neben einem rechtsdrehenden Gemenge von Glycosen in der Menge von 8—12%.

Besonders von Ville und Joulie (770), Dragendorff (779), Dubrunfaut (768), Popp (771), Dieck und Tollens (772), ferner Weyher von Reidemeister (779a) studirt. Popp hatte den Namen Synanthrose gewählt, dieser ist jedoch ungeeignet, da das Lävulin keine Zuckerart ist.

Lävulin ist nach Etti (780) auch in der Eichenrinde vorhanden, sowie nach Müntz (781, 779a) in Roggenkörnern, besonders in unreifen, von deren Trockengewicht sie am 25. Mai 45% ausmachte.

Man erhält es aus Topinambursaft; dieser wird mit Bleiessig von Fällbarem befreit, nach dem Ausfällen des Bleis mit Schwefelwasserstoff mit Magnesia gesättigt, abgedampft, mit Alkohol von 60% extrahirt, und diese Lösung mit Alkohol und Aether gefällt (772). Auch aus getrockneten Topinamburknollen ist es darzustellen (779a).

So erhält man poröses, fast weisses Lävulin, welches bei 100—110° getrocknet $nC_6H_{10}O_5$ ist, während es über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet $C_{12}H_{22}O_{11}$ ist (771).

Es ist optisch inactiv oder wenigstens fast inactiv und indifferent gegen Fehling'sche Lösung. Mit Säuren wird es leicht in linksdrehende Glycose von $(\alpha)_D = -46{\cdot}8°$ (auf das angewandte Lävulin berechnet $= 52°$), wohl ein Gemenge von Lävulose mit einer rechtsdrehenden Glycose, etwa Dextrose, verwandelt.

Mit Hefe gährt es leicht (772) (Anwendung der Topinamburknollen in der Brennerei).

Mit Kali, Baryt resp. Bleiessig nnd Alkohol entstehen Verbindungen:

Lävnlin-Baryt, $C_{18}H_{18}BaO_{11}(C_{18}H_{30}BaO_{11}?)$ und

Lävnlin-Bleioxyd, $C_{12}H_{18}Pb_2O_{11}$ (771, s. a. 779a).

Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure nnd Zuckersäure (?) (770).

Salpetersänre und Schwefelsäure bilden eine explodirende Nitroverbindung (771).

Kochen mit Säure liefert Lävulinsänre (772).

4. Lävulosan, $C_6H_{10}O_5$ (771a).

Lävulosan, Saccharid.

Amorphes Gummi, welches sich beim Erhitzen des Rohrzuckers auf 160° bilden soll, indem der Rohrzucker zu Dextrose und Lävulosan zerfallen soll.

$$\underset{\text{Rohrzucker}}{C_{12}H_{22}O_{11}} = \underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Lävulosan.}}{C_6H_{10}O_5}$$

Man lässt dieses Gemenge in wässriger Auflösung mit Hefe gähren, wodurch die Dextrose zerstört wird. Auch Lävulose bildet beim Erhitzen Lävulosan.

Schwach rechtsdrehend. $(\alpha)j$ = ca. 15°. Mit verdünnten Säuren oder auch durch lange Zeit einwirkende Hefe wird es in Lävulose zurückverwandelt. Aehnlich wirkt kochendes Wasser.

S. a. Invertzucker (143) (s. o. pag. 67).

5. Triticin, $C_6H_{10}O_5$ (782) oder $C_{12}H_{22}O_{11}$ (779a).

Aus der Queckenwurzel *(Triticum repens)* von H. MÜLLER (782) und von REIDEMEISTER (783, 779a) hergestelltes Gummi. Man extrahirt mit schwachem Alkohol, reinigt durch mehrfaches Ausfällen der Unreinigkeiten mit Bleiessig, dampft ab, fällt mit Alkohol und reinigt weiter durch Dialyse gegen Wasser (782). So werden $1\frac{1}{2}$—$2\frac{2}{3}$ der Wurzel erhalten.

Stark linksdrehend (782) $(\alpha)_D = -44° - 50{\cdot}1°$ (779a) ($-50{\cdot}1°$ liegt in der Mitte der für α- und β-Amylan angegebenen Zahlen, s. o. pag. 124).

Mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure.

Mit conc. Schwefelsäure entsteht Triticin-Schwefelsäure, welche amorphe Salze liefert.

Mit Kali, Baryt und Blei sind Verbindungen hergestellt.

Mit Diastase und mit verdünnten Säuren entsteht Lävulose (779a).

Mit Hefe gährt Triticin nicht.

6. Irisin, $C_{36}H_{62}O_{31}$ (784).

Von WALLACH in der Wurzel von *Iris pseudacorus* gefunden, dem Inulin sehr ähnlich. Der Drehung nach stimmt es mit Triticin überein, und es ist vielleicht mit letzterem identisch. T.

Der aus zerriebenen, mit Wasser zerrührten Wurzeln gepresste Saft wird mit Bleiessig gefällt, das Filtrat mit Schwefelwasserstoff entbleit, mit Alkohol versetzt und das gefällte Irisin abfiltrirt und bei 100—120° getrocknet. Es bildet eine weisse, kaum krystallinische, pulverige Masse oder ist glasartig spröde, es löst sich nicht sogleich in kaltem Wasser, jedoch schnell in warmem Wasser auf.

Es dreht stärker links als Inulin $(\alpha)_D = -50$—51°. FEHLING'sche Lösung wird schon nach sehr gelindem Erwärmen mit Säure reducirt. Jod giebt keine Reaction. Jodwasserstoff, dann Natron giebt Jodoform. Concentrirte Salzsäure giebt Lävulinsäure. Es ist wenigstens 4 Mal leichter als Inulin, in Wasser löslich, diese Lösung giebt mit Baryt Fällung.

Irisin ist vielleicht in anderen Monocotyledonen auch vorhanden.

7. Sinistrin (785), Scillin (786), $C_6H_{10}O_5$.

Sinistrin ist auch ein alter Name für Inulin (s. d.). Aus der Meerzwiebel *(Urginea maritima* oder *Scilla maritima)* von SCHMIEDEBERG (785), von RICHE und REMONT (786) und später von WEYHER v. REIDEMEISTER (779a) hergestelltes Gummi. Meerzwiebelpulver wird mit Wasser angerührt und mit Bleiessig versetzt. Aus dem entbleiten Filtrate wird das Sinistrin durch Kalkmilch als Kalkverbindung oder durch Baryt als Barytverbindung gefällt, und aus der letzteren das Sinistrin mit Kohlensäure und etwas Oxalsäure in Freiheit gesetzt, schliesslich abgedampft, mit Alkohol gefällt und getrocknet. RICHE und REMONT stellen es ohne Anwendung von Bleiessig aus dem sorgfältig neutralisirten Presssaft der Meerzwiebeln her.

Löst sich in Wasser sehr leicht wieder.

Stark linksdrehend $(\alpha)_D = -34{\cdot}6°$ (779a) $-41{\cdot}4°$ (785), $(\alpha)j = 44$—45° (786). Speichel und Diastase sind ohne Wirkung. Verdünnte Schwefelsäure führt es in ein Gemenge von Lävulose und etwas einer inactiven Glycose über.

Die Barytverbindung des Scillins ist $(C_6H_{10}O_5)_2BaO$ (786).

Triticin, Irisin, Sinistrin und Scillin sind sehr ähnlich, vielleicht identisch.

C. Saccharo-Colloïde, aus welchen u. a. Galactose erhalten ist.

Diese Gruppe umfasst z. Thl. die als »Gummi« und »Pflanzenschleim« bekannten Stoffe, nämlich diejenigen, welchen das von GUÉRIN (867) als charakteristisch für die Gummiarten aufgestellte Kennzeichen der Bildung von Schleimsäure beim Behandeln mit Salpetersäure zukommt. Es sind jedoch nicht alle Gummi- und Schleimarten hierher zu rechnen, da Schleime existiren, welche keine Schleimsäure geben, z. B. Salep- und Quittenschleim. Die Schleimsäure entsteht wohl nur dann, wenn in den ursprünglichen Gummi- oder Schleimarten Galactosegruppen vorhanden sind, was zwar vielfach, aber nicht immer der Fall ist.

1. Lävulan, $C_6H_{10}O_5$.

Aus einem gallertartigen Absatz einer Abfallslauge vom STEFFEN'schen Zuckerfällungsverfahren hat v. LIPPMANN (788) ein dem Dextran im Aeusseren sehr ähnliches Kohlenhydrat hergestellt, welches aber sehr stark linksdrehend ist, $(\alpha)_D = -221°$.

Der genannte Absatz wird nach dem Auskneten mit Wasser und Alkohol mit Kalkmilch gekocht und so in Lösung gebracht, der Kalk mit Kohlensäure entfernt und das Lävulan aus der eingedampften Lösung durch wiederholtes Fällen mit salzsäurehaltigem Alkohol gewonnen. So ist es in Wasser leicht wieder löslich. Mit absolutem Alkohol wird es in kaltem Wasser unlöslich (nach LIPPMANN wasserfrei), löst sich aber in kochendem Wasser, diese Lösung bildet nach dem Erkalten eine sehr feste Gallerte.

Mit Salpetersäure bildet es Schleimsäure.

Mit verdünnten Säuren entsteht Lävulose.

Lävulan schmilzt bei 250° unter Zersetzung. Im Allgemeinen verhält es sich wie Dextran und γ-Galactan.

2. α-Galactan, $C_6H_{10}O_5$.

Galactin.

Von MÜNTZ (789) aus Leguminosen, besonders Luzernesamen (es beträgt 42 § der Samenschalen), extrahirtes Gummi, welches stark rechtsdrehend ist, $(\alpha)_j = 84{\cdot}6°$, und mit Säuren in Glycosen übergeführt wird, aus welchen Galactose krystallisirt.

Mit Salpetersäure entsteht viel Schleimsäure.

Aus Sojakörnern hat LEVALLOIS (789a) eine süssschmeckende, amorphe Masse erhalten, welche er als »Zucker« betrachtet. Sie ist indifferent gegen FEHLING'sche Lösung, $(\alpha)_D = +115°$.

Durch Erwärmen mit Säuren wird sie reducirend und vermindert ihr Drehungsvermögen auf $+35°$. Sie gährt leicht mit Hefe.

Mit Salpetersäure bildet sie Schleimsäure.

Letztere Eigenschaft nähert den Sojazucker dem ebenfalls aus Leguminosen erhaltenen α-Galactan, und ferner besonders der mit $(\alpha)_D = 104{\cdot}5°$ begabten Raffinose (s. pag. 101).

3. β-Galactan, Paragalactan und γ-Galactan, $C_6H_{10}O_5$.

a) β-Galactan, $C_6H_{10}O_5$.

Ein Kohlenhydrat der Lupinensamen, welches von BEYER (790) und EICHHORN (791) unrein erhalten, von E. SCHULZE und STEIGER (792) rein hergestellt und untersucht ist, s. a. (1173).

Man erhält es durch Extraction der Lupinensamen mit 80 proc. Alkohol und Reinigen der gelösten Substanz mittelst Ausfällung anderer Stoffe durch Gerbsäure, Bleizucker, Phosphorwolframsäure und schliesslicher Fällung des β-Galactans durch absoluten Alkohol.

Stark rechts drehend, $(\alpha)_D = +148{\cdot}7°$.

Jod giebt keine Färbung.

Salpetersäure liefert Schleimsäure.

Diastase ist ohne Einwirkung. Verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure geben Galactose.

Essigsäure-Anhydrid liefert

β-Galactan-Triacetat, $C_6H_7O_5(C_2H_3O_2)_3$. Schmp. 101—102°, löslich in einem Gemenge von Alkohol nnd Essigsäure.

b) Paragalactan, $C_6H_{10}O_5$.

Neben β-Galactan im Endosperm des Lupinensamens (793); es ist unlöslich in Wasser und Alkohol, löst sich aber beim Behandeln mit verdünnten Säuren, indem Galactose entsteht, ferner in 10 proc. Kalilauge beim Erwärmen. Aus dieser Lösung fällt Alkohol eine Kalinmverbindung.

Mit Essigsäure-Anhydrid entsteht Paragalactan-Triacetat, $C_6H_7O_5(C_2H_3O_2)_3$, dessen Schmp. 225° ist, unlöslich in einem Gemenge von Alkohol und Essigsäure.

c) γ-Galactan, $C_6H_{10}O_5$.

Von v. LIPPMANN (794) durch Eindampfen des mit Kohlensäure und Oxalsäure von Kalk befreiten Waschwassers vom Scheidekalk der Rüben-Zuckerfabriken hergestellt. Aus dem Syrup scheidet sich allmählich ein dicker, schleimiger Niederschlag ab, welcher dem unlöslichen Dextran oder Lävulan im Aeusseren ähnlich, aber stark rechtsdrehend ist und Schleimsäure mit Salpetersäure giebt. Man knetet mit Wasser und Alkohol aus, löst durch Kochen in Kalkmilch, leitet Kohlensäure ein und dickt die klar abgezogene Lösung ein, mit Alkohol erhält man dann das gereinigte γ-Galactan.

Es ist in heissem Wasser leicht löslich, in kaltem Wasser quillt es, falls es getrocknet war, nur auf. $(\alpha)_D = +238°$. Mit Salpetersäure entsteht viel Schleimsäure, mit verdünnter Schwefelsäure Galactose.

Das γ-Galactan ist dem α-Galactan von MÜNTZ, dem β-Galactan aus Lupinen sehr ähnlich, unterscheidet sich von ihnen aber durch die sehr hohe spec. Drehung, von Dextran unterscheidet es sich durch die Bildung von Galactose und Schleimsäure, von Lävulan durch die Rechtsdrehung.

d) δ-Galactan, $C_6H_{10}O_5$.

Gelose (dieser Name ist zu verbessern, da die Endung »ose« nur den Zuckerarten zukommt). Aus Agar-Agar? *(Mousse de Chine)* hat PAYEN (796) durch Erschöpfen mit verdünnter Salzsäure, Wasser, verdünntem Ammoniak ein von ihm »Gelose« genanntes Kohlenhydrat isolirt, von welchem 1 Thl. mit 500 Thln. Wasser eine Gallerte bildet.

R. BAUER (797) hat Agar-Agar mit Wasser gekocht und aus dem Filtrat durch Alkohol ein Kohlenhydrat $C_6H_{10}O_5$ gefällt, welches dem Galactan sehr ähnlich ist, dessen Polarisation jedoch nicht bestimmt werden konnte.

Beim Kochen von 125 Grm. Agar-Agar mit $1\frac{1}{2}$ Liter Wasser und 30 Grm. Schwefelsäure entstehen nach BAUER Glycosen, aus welchen durch Behandeln mit Alkohol etc. Galactose isolirt wurde, s. a. KOCH (860).

GREENISH (798) hat aus Ceylon-Moos *(Fucus amylaceus)* sieben verschiedene Kohlenhydrate, darunter die sogen. Gelose von der Formel $C_{24}H_{38}O_{19}(= 4C_6H_{10}O_5 - H_2O)$ nnd durch Einwirkung von Säure auf diese ebenfalls Galactose erhalten, ferner ein Zwischenprodukt zwischen Schleim und Galactose von $(\alpha)_D = +31{\cdot}9°$; ferner wurde mit Salzsäure REICHARDT's Pararabin (s. d.) gewonnen, dies lieferte durch Kochen mit Säure Dextrose. GREENISH erhielt endlich Metarabin, Holzgummi, Cellnlose (s. d.).

Eine $1\frac{1}{2}$—2 proc. Agar-Agar-Abkochung, welche zur festen Gallerte erstarrt, dient, mit den nöthigen Nährsubstanzen versehen, als fester Nährboden für Pilzkulturen nach KOCH'scher Methode (799).

4. Gummi aus Hefe.

Ein Schleimsäure lieferndes Gummi lässt sich nach SCHÜTZENBERGER aus Hefe isoliren (800).

5. Carragheen-Schleim.

Der Knorpeltang oder das Carragheen-Moos, die bekannte Meeresalge *(Fucus crispus)*, löst sich beim Kochen mit Wasser zum grossen Theil auf, und aus diesem Schleim wird der reine Carragheen-Schleim mit Alkohol und Salzsäure gefällt (801, 802).

Mit verdünnter Säure gekocht, liefert das Moos neben Gummi etc. ein Glycosengemenge, aus welchem Galactose krystallisirt [HÄDICKE, BAUER und TOLLENS (360)].

Mit Salpetersäure liefert das Moos ca. 22 § Schleimsäure (803).

Nach STEINBERG (804) sind im Carragheen-Moos zuweilen geringe Mengen Stärke vorhanden.

D. Als **Gummi, Pflanzenschleim** u. s. w. bekannte Saccharo-Colloïde, aus welchen bei der Hydrolyse verschiedene Glycosen (u. a. zuweilen **Galactose**) oder auch **Arabinose** abgeschieden sind.

In recht vielen verschiedenen Pflanzen findet Bildung und Ausscheidung dicker Flüssigkeiten statt, welche nach aussen gelangen, an der Luft eintrocknen und als Gummi arabicum, Kirsch- oder Pflaumengummi, ferner Traganth, sowie mit harzigen Substanzen gemengt, welche das Liquidum milchig (Milchsaft) machen, als sogen. Gummiharze bekannt sind. Von letzteren mögen hier z. B. Myrrhe, Galbaum, *Ammoniacum, Asa foetida* etc. erwähnt werden, welche officinell sind oder waren.

Diese »Gummi« entstehen entweder durch allmähliche Auflösung der Zellen sammt den Wänden, also durch regressive Metamorphose, oder aber sie sind Produkte des Stoffwechsels [s. die botanische Literatur (805)]. Wiesner (1133) nimmt ein »Gummiferment« an, welches die Fähigkeit, Cellulose in Gummi zu verwandeln, besitzt, dagegen nicht diejenige, Stärke in Zucker umzuwandeln. Gummi arabicum hindert sogar die verzuckernde Kraft der Diastase.

Von diesen Gummis (resp. den nach Extraction der Gummiharze mit Alkohol bleibenden Rückständen) werden einige von Wasser zu der bekannten dicklichen Lösung leicht aufgenommen und sind als eigentliche Gummiarten bekannt (Gummi arabicum oder Arabin), andere lösen sich (wie der Traganth) nur theilweise, indem sie sehr stark aufschwellen und beim Versuche des Filtrirens einer dünnen Lösung viel Gallerte auf dem Filter lassen. Meist werden sie als Gemenge von Arabin und »Pflanzenschleim« oder »Bassorin« aufgefasst.

Schwer ist die Grenze zwischen diesen Modificationen zu ziehen, so besteht z. B. das Kirschgummi aus wenig »Bassorin« und viel »Arabin«, und andererseits ist in den weiteren, als eigentliche »Pflanzenschleime« bekannten Stoffen wahrscheinlich neben dem eigentlichen »Schleim« stets auch »Gummi« oder »Arabin«, d. h. wirklich in Wasser lösliche einigermaassen filtrirbare Substanz vorhanden.

Die Gummiarten besitzen die Formel $C_6H_{10}O_5$ oder $C_{12}H_{22}O_{11}$, welche vielleicht sehr vergrössert werden muss. Sie sind in Alkohol unlöslich.

Sie reduciren Fehling'sche Lösung nicht, werden jedoch durch Erhitzen mit Säure reducirend, indem durch Hydrolyse Glycosen entstehen. Unter diesen sind je nach dem angewandten Material verschiedene nachgewiesen, besonders Galactose und Arabinose.

Da die Arabinose nach den neuen Resultaten Kiliani's $C_5H_{10}O_5$ ist und folglich nicht mehr zu den Glycosen, $C_6H_{12}O_6$, gehört, liegt die Annahme nahe, dass auch die Stoffe, aus welchen sie entsteht, nicht nach der Formel $nC_6H_{10}O_5$ konstituirt sind, also auch wenigstens z. Thl. nicht vollständig zu den eigentlichen Kohlenhydraten gehören. Da jedoch neben Arabinose häufig andere Glycosen, wie Galactose, oder wenigstens Syrup, in welchen man Dextrose, Lävulose etc. vermuthen kann, entstehen, so ist wohl einstweilen am besten, die nun folgenden Stoffe und sogar die Metapectinsäure oder Arabinsäure, welche als Hauptprodukt der Hydrolyse Arabinose liefert, fürs erste in den Kohlenhydraten zu lassen, um so mehr, da sogar die für die Arabinsäure angegebenen Analysen-Resultate ebenso gut oder besser für $C_{12}H_{22}O_{11}$ und $C_6H_{10}O_5$ als für $C_{10}H_{18}O_9$ und $C_5H_8O_4$ stimmen.

1. Gummi arabicum. Arabin. Arabinsäure. Metapectinsäure (s. a. Pectinstoffe).

In Nubien, Arabien, Guinea, am Senegal und in anderen Theilen von Afrika trocknet der aus der Rinde, bes. von Acacia-Arten hervortretende Saft zu kleineren oder grösseren, reinen oder mit Holztheilchen vermischten Stücken zusammen, welche meist, wenn sie klein, hell und rissig sind, Gummi arabicum, wenn sie grösser und härter sind, Gummi Senegal genannt werden. Andere Gummisorten kommen von Indien, Australien etc. Das Gummi hält ca. 3 % Asche und ist der Hauptsache nach das säuerlich reagirende Arabin oder die Arabinsäure mit Kalk, Kali etc. verbunden. S. über Asche von Gummiarten (808).

Das Gummi arabicum löst sich in Wasser zu der bekannten schleimigen Flüssigkeit, welche zum Kleben, in der Medizin etc. dient; wenn es auf 150° erhitzt wird, wird es z. Th. unlöslich, und das Gummi nimmt dann die Eigenschaften des Kirschgummis an (807, 807a).

Ueber Arabin aus Rüben s. u.

Man erhält die Arabinsäure durch Fällen der mit Salzsäure vermischten Gummilösung mit Alkohol in Flocken, welche mit Alkohol ausgewaschen beim Trocknen glasig und hart werden (806).

Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Arabinsäure $C_{12}H_{22}O_{11}$, bei 120° getrocknet ist sie $C_6H_{10}O_5$ (809).

Die noch feuchte Arabinsäure löst sich leicht wieder in Wasser, und diese Lösung wird durch Alkohol ähnlich, wie es beim Glycogen der Fall ist, nur dann leicht gefällt, wenn etwas Säure oder Salz zugesetzt wird; die getrockneten harten Stücke dagegen quellen in Wasser nur auf, denn sie sind nach FREMY in Metaarabinsäure oder Cerasin übergegangen, und nach BARFOED (809) geht die von ihm »Gummisäure« genannte Arabinsäure in unlösliche Gummisäure oder Metagummisäure über. Die unlöslich gewordene Substanz löst sich jedoch auf Zusatz von etwas Alkali auf.

Die Arabinsäure besitzt schwach saure Reaction und treibt aus Carbonaten Kohlensäure aus.

Arabin oder wohl die unlösliche Modification, das sogen. Metaarabin, ist ebenfalls im Gewebe fleischiger Wurzeln, besonders der Zuckerrüben in manchen Jahren, enthalten, früher unter dem Namen Metapectinsäure oder Cellulosesäure *(Acide cellulique)* von FREMY (821), später von SCHEIBLER (810) als Arabinsäure beschrieben und mit FREMY's Säure identisch gefunden. Nach SCHEIBLER zieht man mit Wasser und Alkohol erschöpftes Rübenmark mit Kalkmilch aus, und fällt aus dieser Lösung durch Zusatz von Essigsäure und Alkohol die Arabinsäure, welche dieselben äusseren Eigenschaften wie die aus Gummi arabicum erhaltene besitzt; $(\alpha)_D = -88\cdot7°$ (810) (1½ Mal die Drehung des Rohrzuckers nach links), doch drehte die Arabinsäure aus Rüben anderer Jahre zuweilen auch rechts. Früher fällte SCHEIBLER die Lösung von metapectinsaurem Kalk, welche mit kohlensaurem Ammon von Kalk befreit war, mit Bleiessig und zersetzte diesen Niederschlag mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure. Das Schwefelblei blieb hierbei zuweilen gelöst, ähnlich wie STÜDE (822) es bei dem Everniin (s. d.) fand.

Arabinsäure geht aus den Rüben zuweilen in den Zuckersaft über, passirt die ganze Zuckerbereitung, gelangt in die Melasse und in den Melassekalk (s. o.), worin sie von v. LIPPMANN (823) sowie BODENBENDER und PAULY (824) gefunden ist.

Das polarisirte Licht wird von Arabinsäure bald links, bald rechts gedreht (810); beim Kochen mit Säuren tritt Rechtsdrehung und Reductionskraft auf, die

so entstehende Glycose ist bald Arabinose, bald Galactose oder wahrscheinlich stets ein Gemenge in verschiedenem Verhältniss, indem jedenfalls die Arabinsäure gemengter Natur ist.

Beim Studium der aus Arabinsäure entstehenden Glycosen ist man meist vom Gummi arabicum ausgegangen. SCHEIBLER (810) erhielt (neben Syrup) zuerst Arabinose, KILIANI (811) dagegen (aus anderem Gummi arabicum) Galactose, CLAËSSON (812) wieder Arabinose, und SCHEIBLER (813) wie v. LIPPMANN (814) und auch KILIANI (815) stellten die Existenz und Bildung der Arabinose fest (s. Arabinose).

O'SULLIVAN (816) erhielt aus Gummi arabicum gleichzeitig 3 Glycosen, von welchen jedoch zwei anscheinend Arabinose und Galactose sind. Ferner entstehen aus Gummi arabicum mit verdünnter Schwefelsäure verschiedene Säuren (Arabinosesäuren).

Beim Erhitzen mit Wasser auf 150—160° bildet Gummi arabicum eine reducirende, nicht gährungsfähige Flüssigkeit (549).

Mit Salpetersäure liefert Gummi arabicum je nach dem Ursprung 14 bis 38 % Schleimsäure (815), und es scheint, dass die wenig Schleimsäure gebenden Sorten vorzugsweise Arabinose, die andern Galactose liefern, vielleicht ist auch die Art des Erhitzens von Einfluss.

GUÉRIN hat eine ein schwer lösliches Ammonsalz liefernde Säure, wahrscheinlich Zuckersäure, erhalten (817).

Mit ziemlich conc. Schwefelsäure erwärmt liefert Gummi arabicum Furfurol (816a) (s. Arabinose) (STONE und TOLLENS).

Mit Phloroglucin und Salzsäure liefert Arabinsäure eine intensiv kirschrothe Färbung [IHL (1177)] (s. a. Arabinose).

Von sonstigen Zersetzungen der Arabinsäure oder des Gummi arabicum möge hervorgehoben werden, dass rauchende Salpetersäure und Schwefelsäure verpuffende Nitrate liefern (817a), dass Jod und doppelt kohlensaures Kali etwas Jodoform geben, und dass die übrigen Reagentien wie Chlor, Kali, Ammoniak ähnlich wie auf andere Kohlenhydrate einwirken (818).

Mit Kalk destillirt giebt Gummi mehr Aceton als Metaceton, während bei Stärke das Gegentheil der Fall ist (435).

Arabinsäure liefert zahlreiche Salze, welche aus dem Gemenge von Gummilösung und den Basen oder auch Salzen direkt oder auf Zusatz von Alkohol ausfallen. Bleiessig fällt Gummilösung, Borax wirkt verdickend, Eisenchlorid fällt Gallerte (807a). Im Kalksalz mit nicht überschüssiger Base fand z. B. NEUBAUER 2·15—2·50 % CaO.

Mit Essigsäureanhydrid entsteht nach SCHÜTZENBERGER und NAUDIN (819) Tetra- und Pentacetylarabin, welchen die Autoren folgende Formeln $C_{12}H_{16}(C_2H_3O)_4O_{10}$ und $C_{12}H_{15}(C_2H_3O)_5O_{10}$ [$= C_{12}H_{16}O_6(C_2H_3O_2)_4$ und $C_{12}H_{15}O_5(C_2H_3O_2)_5$] zuschreiben, indem dem Arabin die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ zukomme.

Fermente wie Hefe und Diastase sind ohne Einfluss. Salzsäure haltender Magensaft dagegen wirkt glycosebildend (820).

2. Kirschgummi. Cerasin.

Das Gummi (836) der Kirschen-, Pflaumen- und Mandelbäume löst sich nur unvollkommen in Wasser, und beim Passiren des Schleims durch ein Tuch

bleibt eine Gallerte, welche als Cerasin (1174) oder Bassorin, vielleicht auch Metaarabin bekannt ist. Mit Kalkwasser geht sie wie das Metaarabin des Rübenmarks in Lösung.

Der in Wasser wirklich lösliche Antheil des Kirschgummi ist dem Arabin wenigstens sehr ähnlich und verhält sich wie jenes (s. o.).

Kirschgummi liefert beim Erhitzen mit verdünnter Säure reichliche Mengen Arabinose (825, 826) (s. d.), doch liefert Cerasin mit Salpetersäure viel Schleimsäure (?) (827).

Nach Martin (828) entsteht bei kürzerer Einwirkung Cerasinose (s. Arabinose).

Das Kirschgummi liefert regelmässigere Ausbeute an Arabinose als das Gummi arabicum, und das mag darauf beruhen, dass die Leguminosen, wie es scheint (s. Galactan), Neigung haben, die Galactosegruppe zu bilden, eine Neigung, welche beim Kirschbaum weniger zu bestehen scheint.

3. Bassorin.

Vielfach sind in Wasser nur quellende, aber sich nicht lösende Stoffe bearbeitet worden, welche mit Kalk oder Alkali sich in gallertige oder dickschleimige Flüssigkeiten umwandeln, so das schon beschriebene Cerasin des Kirschgummi, das Metaarabin des Rübenmarkes, welches auch aus Gummi arabicum zu erhalten ist, ferner die Muttersubstanz des Rübengummis oder Dextrans.

Diese Stoffe sind vielfach im Pflanzenreich verbreitet, sie stehen einerseits den sich in Wasser einigermaassen dünn lösenden Gummis und andererseits den eigentlichen Pflanzenschleimen, welche auch bei geringer Concentration grosse Consistenz zeigen, nahe. Sie kommen in einigen, ebenfalls »Gummi« genannten Droguen, meist zugleich mit den sich völlig in Wasser lösenden Gummis vor, wie beim Kirschgummi angegeben ist. In grösserer Menge in folgenden Substanzen:

a) Traganthgummi.

Gedrehte Fäden oder Blätter, welche von *Astragalus*-Arten abgesondert werden, in Wasser stark aufschwellen und eine steife Gallerte geben. Ein Theil (nach den meisten Angaben etwas über die Hälfte des Gewichtes) löst sich zu filtrirbarem Schleim (Arabin), ein anderer bleibt als Bassorin zurück. Ferner sind meist geringe Mengen Stärke darin (829).

Das Bassorin giebt nach Guérin-Varry (830) mit Salpetersäure 22·5 % Schleimsäure.

Mit Alkalien gekocht, wird es dünnflüssig (831).

Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren nimmt Traganth reducirende Eigenschaften an und bildet neben viel Syrup Arabinose (832), welche krystallisirt.

b) Bassora-Gummi (von welchem der Name Bassorin stammt) und einige andere u. a. in Gmelin-Kraut's Handbuch angeführte ähnliche Produkte.

c) Vielleicht ist Bassorin ebenfalls in dem in Alkohol unlöslichen Antheile der Gummiharze enthalten.

4. Pararabin, $C_6H_{10}O_5$.

In fleischigen Wurzeln wie Runkelrüben, Möhren sind neben Cellulose verschiedene in Wasser und verdünntem Alkohol unlösliche Stoffe vorhanden, deren einer nach Reichardt (795) die Metapectinsäure oder Arabinsäure Scheibler's (s. d.) ist, und deren anderer, das Pararabin, mit Kalkmilch in erstere übergehen soll.

Dies Pararabin nimmt Reichardt ebenfalls in dem (von verschiedenen Tangarten stammenden) Agar-Agar an.

Zur Gewinnung des Pararabins wird nach dem Extrahiren der betreffenden zerriebenen Wurzeln mit Wasser, Alkohol und verdünnten Alkalien, mit 1 proc. Salzsäure digerirt, gekocht, abgepresst. Alkohol fällt aus der Lösung Flocken der Zusammensetzung $C_{12}H_{22}O_{11}$. Dieses Kohlenhydrat soll durch Säuren nicht Hydrolyse erleiden, wohl aber, nachem es mit Kalkmilch oder verdünntem Alkali längere Zeit digerirt ist, indem es so in Arabinsäure übergehen soll. Pararabin giebt mit Bleioxyd und Baryt Verbindungen.

5. Pflanzenschleim.

Kohlenhydrate, welche in den verschiedensten Pflanzentheilen vorkommen und, wie es scheint, ebenfalls die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ oder $nC_6H_{10}O_5$ besitzen. Sie haben die gemeinsame Eigenschaft, in kaltem Wasser in einen Zustand der Aufquellung überzugehen, welcher der Auflösung sehr nahe steht; hierbei wird die Flüssigkeit aber nicht gallertartig unbeweglich, sondern zähe, fadenziehend, schleimig, so dass sie (bei nicht zu grosser Concentration) im Falle des Bewegens oder Umrührens nach einiger Zeit wieder gerade Oberfläche zeigt. Im Gegensatze hierzu quillt Bassorin nur zu einer weicheren oder härteren Gallerte auf, und Alkalien sind zur Lösung erforderlich.

Uebrigens existiren zahlreiche Uebergänge zwischen Gummi, Pflanzenschleim, Bassorin etc.

Die Pflanzenscheime sind indifferent, sowohl gegen Lakmuspapier als auch gegen FEHLING'sche Lösung. Mit letzterer geben zwar einige Schleime, wie z. B. roher conc. Leinsamenschleim und Salepschleim gallertartige Niederschläge (834), aber keine Reduction, wenigstens nicht, wenn der Schleim durch Fällung mit Alkohol von Glycosen etc. befreit ist.

Sie verhindern die Fällung von Metalloxyden durch Alkali. Mit salpetersaurem Wismuth und Natron soll Pflanzenschleim, aber nicht Gummi, einen Niederschlag geben (834).

Mit Jod liefern sie häufig blaue, violette oder gelbe Färbungen (835). Mit dem HANSTEIN'schen Anilingemisch, d. h. einer Lösung von Methylviolett und Fuchsin färben sich viele Schleimarten röthlich oder roth (835).

Mit Säuren erwärmt werden die Schleime reducirend, lassen sie also Glycosen entstehen; über die Natur der letzteren ist nur in einzelnen Fällen genaueres bekannt, aus einzelnen Pflanzenschleimen ist neben grösseren Mengen Glycose-Syrup Galactose erhalten worden.

Ferner ist bekannt, dass viele Pflanzenschleime mit Salpetersäure Schleimsäure liefern, und dies lässt schliessen, dass in vielen Fällen Galactosegruppen in den betreffenden Schleimen anwesend sind, da diese Glycose bis jetzt die einzige ist, welche bei der Oxydation Schleimsäure liefert.

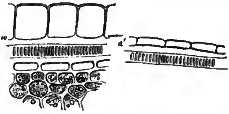
Aus einigen Pflanzenschleimen wird ferner eine grössere Menge Cellulose beim Erwärmen mit Säure abgeschieden, welche also wohl in dem Schleimcomplex verbunden gewesen ist. Uebrigens scheinen zwischen Schleim und Cellulose ebenfalls zahlreiche Uebergangsstufen zu existiren, wie dies nicht anders möglich ist, da häufig die Schleim führenden Schichten mit Cellulosewänden umgeben sind, oder aber die ursprünglichen Zellen durch »schleimige Desorganisation« in Schleim übergehen (836).

So kommt es auch, dass zuweilen Schleim mit Jod und Schwefelsäure oder Chlorzinkjodlösung Cellulose-Reaction, d. h. Blaufärbung geben (s. Cellulose).

Hier können nur einzelne genauer studirte Pflanzenschleimarten Platz finden, und es muss bemerkt werden, dass einige, z. B. Salepschleim, zur Stärkegruppe gerechnet werden könnten, weil es bis jetzt weder gelungen ist, Schleimsäure noch auch Galactose oder Arabinose daraus zu gewinnen, somit wahrscheinlich die Dextrosegruppe darin vorherrscht.

a) Leinsamenschleim (837), $C_6H_{10}O_5$.

Die äussere Schicht reifer Leinsamen *(Linum usitatiss.)* wird durch Zellen gebildet, deren Lumen sehr gering ist, und welche in Wasser gelegt, ausserordentlich aufschwellen (838) (Fig. 179). In jungen Zellen ist viel Stärke vorhanden, diese scheint bei der Reife sich in Schleim umzuwandeln.



A *B*

(Ch. 179.)

Leinsamen. Aeussere Schicht. *A* Schleimzellen gequollen. *B* Schleimzellen nicht gequollen.

Der durch Abseihen von den Samen getrennte Schleim, welcher sich durch Uebergiessen der Leinsamen mit 3 Thln. Wasser gebildet hat, wird nach Zusatz von etwas Salzsäure durch Alkohol gefällt und durch Auswaschen mit Alkohol und Aether rein gewonnen, er besitzt bei 100° die Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$. Mit $1\frac{1}{2}$proc. Schwefelsäure wird er unter Abscheidung von wenig (ca. 4 %) Cellulose in rechtsdrehende Gemenge von Glycose und Gummi zersetzt, doch findet dies ziemlich schwer statt, und die Glycose erhebt sich nach den Resultaten der Titrirungen mit Fehling'scher Lösung (mit Zugrundelegung von 5 Milligrm. Glycose für 1 Cbcm. Fehling'scher Lösung) auf ca. 60 %. Ein Theil des Leinsamenschleims soll mit Salpetersäure Schleimsäure liefern (839). Mit Magensaft hat Fudakowski (840) eine z. Thl. krystallisirende Glycose erhalten, welche mit Salpetersäure keine Schleimsäure lieferte.

b) Flohsamenschleim.

Wie Leinsamen behandelt liefern die Flohsamen (von *Plantago Psyllium)* einen dicken Schleim (836a), welcher etwas mehr Kohlenstoff enthält als $C_6H_{10}O_5$ entspricht, so dass seine Zusammensetzung durch $C_{36}H_{58}O_{29}$ ausgedrückt werden kann. Dieser zerfällt nach Kirchner und Tollens (841) mit $1\frac{1}{2}$proc. Schwefelsäure beim Kochen und liefert neben wenig Cellulose mehr als sein Gewicht Glycose (nach den Titrirungen berechnet, indem 1 Cbcm. Fehling'scher Lösung = 5 Milligrm. Glycose angenommen wurde). Nach Bauer (842) entstehen gegen 84 % Glycose, wahrscheinlich Dextrose.

Schleimsäurebildung soll mit Salpetersäure nicht oder kaum stattfinden (843).

c) Salepschleim.

In den Knollen der Salepwurzeln *(Orchis Morio* etc.). Durch Extrahiren mit kaltem Wasser, Abseihen und Fällen mit salzsäurehaltigem Alkohol gewonnen, gleicht er den übrigen Schleimarten (844). Wenn man mit heissem Wasser extrahirt, hält der Schleim etwas Stärke. Mit Salpetersäure entsteht keine Schleimsäure (845), wohl aber Zuckersäure (1103), so dass der Schleim zur Stärkereihe gerechnet werden könnte.

Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure bildet neben wenig Celluloseabsatz Dextrin und Glycose, Furfurol entsteht hierbei nicht erheblich (1103). Krystallisirte Glycose hat nicht gewonnen werden können (846), wohl aber sind aus dem Glycosengemenge mit Phenylhydrazin zwei Osazone, bei 204° schmelzendes Dextrosazon oder Glycosazon und eine fast farblose, bei gegen 188° schmelzende Verbindung, welche somit die Eigenschaften des entsprechenden Derivates der Isomannitose (s. Mannit) zeigt, abgeschieden worden (Gans und Tollens).

d) Althaea-Schleim, $C_6H_{10}O_5$.

In der Althaea-Wurzel *(Althaea offic.)*. Aehnlich den vorigen. Entgegen Mulder's (847) Annahme, welcher weniger Wasserstoff fand, als einem Kohlenhydrat zukommt, gab C. Schmidt (836a) die obige Formel.

Digitized by Google

Mit Salpetersäure entsteht Schleimsäure.

e) Aehnliche Schleimarten sind aus Salvia-Arten, aus Symphitum-Wuzeln und manchen anderen Stoffen hergestellt und beschrieben (848), s. ferner C. SCHMIDT (849). Sie werden sämmtlich Kohlenhydrate sein.

f) Quittenschleim.

In den oberflächlichen Zellen der Samen der Quittenfrüchte *(Cydonia vulg.)*. Diese Schicht bildet trockne, weisse Blättchen (850, 851).

Mit kaltem Wasser bilden Quittenkerne eine sehr zähe Flüssigkeit, welche durch Filtriren in dünnere und dickere Antheile sich trennen lässt. Mit Salzsäure haltendem Alkohol und Aether wird der Sehleim als faserige, poröse Masse gefällt, welche resp. bei 100° und 130° getrocknet nach SCHMIDT (850) u. A. $C_6H_{10}O_5$, nach KIRCHNER und TOLLENS (850) $C_{18}H_{28}O_{14}$ ($= 3C_6H_{10}O_5 - H_2O$), nach MULDER (852) $C_{24}H_{38}O_{19}$($= 4C_6H_{10}O_5 - H_2O$) ist (s. a. GANS und TOLLENS), letztere Formeln halten etwas weniger Wasser als der Formel $nC_6H_{10}O_5$ entspricht, was KIRCHNER und TOLLENS durch esterartige Bindung der Cellulosegruppen erklären.

Mit verdünnter Säure erwärmt, wird der Quittenschleim dünnflüssig und scheidet ca. $\frac{1}{3}$ seines Gewichts flockig als Cellulose ab, und das Filtrat hält rechtsdrehende Glycose und Gummi nach 7stündigem Kochen zu fast gleichen Theilen. Die Glycose ist nicht krystallisirt zu erhalten (853), sie gieht eine bei 162° schmelzende Phenylhydrazinverbindung und mit Schwefelsäure viel Furfurol, wonach sie, zumal die Syrupe rechtsdrehend sind, Arabinose sein wird (853).

Schleimsänre wird mit Salpetersäure nicht gebildet.

g) Weiter ist eine Reihe von schleimigen, den obigen sehr ähnlichen Substanzen beschrieben, welche sich mit Jod »blau« oder »violett« färben und demzufolge z. Th. »Amyloïd« genannt werden, übrigens vielleicht Stärke enthalten (s. Amyloïd aus animalischen Substanzen, pag. 123, 139). Aus den betreffenden, den Leguminosen angehörenden Samen (854) *(Tamarindus indica* etc.) erhält man durch Kochen mit Wasser schleimige Auflösungen, welche durch alkoholische Jodlösung niedergeschlagen und blau gefärbt werden, diese blauen Präcipitate werden durch Wasser entfärbt (s. Galactan, pag. 129).

Amyloïd aus *Tropaeolum majus* ist sehr ähnlich (855).

Aus *Evernia Prunastri* hat STÜDE (856) eine mit Jod sich violett färbende Schleimsubstanz, wie er sagt, glycogener Natur abgeschieden.

In schleimigen Abkochungen verschiedener Kryptogamen, so *Sticta pulmonacia* und *Parmelia parietina* hat STEINBERG (857) mit Jodlösung blaugrüne Färbungen entstehen sehen; es ist jedoch vielleicht die Gegenwart kleiner Mengen Stärke die Ursache dieser Erscheinung ebenso wie beim Carragheen-Moos.

h) Everniin (856).

Schleimsubstanz, welche aus der Flechte *Evernia Prunastri* durch Digeriren mit Wasser und etwas Alkali und Niederschlagen mit Alkohol gewonnen wird. Es soll die Zusammensetzung $C_6H_{14}O_7$ haben. (Ueber die Trocknungstemperatur ist nichts angegeben.) In kaltem Wasser schwillt es auf, in heissem löst es sich.

Mit Säuren liefert es Glycose, nicht mit Speichel.

6. Holzgummi, $C_6H_{10}O_5$.

Beim Digeriren von vorher durch Behandlung mit Ammoniak gereinigten Sägespähnen aus im Sommer gefälltem Holz (Winterholz hält Stärke) mit verdünntem Alkali löst sich nach POUMARÈDE und FIGUIER (858), sowie nach TH. THOMSEN (859) ein Gummi, welches mit Salzsäure und Alkohol niedergeschlagen amorph gewonnen wird. Es löst sich nicht in kaltem Wasser, aber in 50 Thln. kochendem Wasser, die Lösung opalisirt, klärt sich aber mit Alkali, sie giebt mit Jod keine Färbung.

Holzgummi dreht stark nach links, $(\alpha)_D = -84°$ in alkalischer Lösung.

Von KOCH (860) ist Holzgummi aus vorher mit Ammoniakwasser extrahirten sehr verschiedenen Hölzern erhalten worden, jedoch nicht aus Holz von Coniferen. Zur Bereitung wurde vorzugsweise 10proc. Natronlauge angewandt. Wie KOCH angiebt, schützt die in den betreffenden Hölzern neben Cellulose vorkommende Ligninsubstanz die Cellulose vor dem Lösen in Natronlauge,

Das Holz der Eiche lieferte 10·84 § Holzgummi, dasjenige der Espe 16·16 §, der Erle 10·64 §, des Buxbaums 7·78 § (860, pag. 653).

Die spec. Drehung der mit möglichst wenig Natron geklärten Losung des Holzgummi war $-92·7-96·55°$.

Mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure (dem SCHULZE'schen Gemisch s. Cellulose) löst es sich zu mehr als 90 § auf.

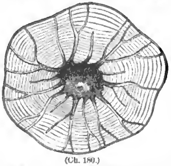
Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure bildet Holzgummi die Xylose oder den Holzzucker (s. d.), eine Glycose, welche nach KOCH sicher ganz verschieden von Dextrose ist. Die beim Digeriren von Cellulose mit Natronlösung und Fällen des Auszuges mit Alkohol entstehende Substanz ist nach KOCH nicht Holzgummi, sondern gehört der Cellulose an, somit wäre das »Holzgummi«, welches HOFFMEISTER aus Cellulose von Palmkuchen mit 5 proc. Natronlauge erhielt, nicht identisch mit dem obigen, ebensowenig einige derartige von WIELER (861 a) dargestellte Stoffe. Als Unterschied müsste man festhalten, dass Cellulose und ihre Derivate Dextrose liefern, das Holzgummi dagegen den Holzzucker. Sollten aber nicht Kohlenhydrate von hohem Moleculargewicht existiren, welche gleichzeitig beide Glycosen liefern? (s. Cellulose, pag. 139).

E. Cellulose, $C_6H_{10}O_5$.

1. Cellulose der Pflanzen.

Zellstoff, Holzfaser.

In jedem Gewebe höherer Pflanzen und fast immer in niederen Pflanzen. Cellulose bildet die Wand der Zellen entweder in reinem oder fast reinem Zustande wie in ganz jungen, zarten Organen oder mit verschiedenen unorganischen und organischen Beimengungen, welche z. Th. ihre Substanz gleichmässig durchdringen und z. Th. in den Verdickungsschichten in grösserer Menge vorhanden sind (incrustirende Substanz, Lignin etc.).



(Ch. 180.)

Zelle mit durch zahlreiche Verdickungsschichten fast ausgefülltem Lumen. Steinzelle.

In älteren harten Organen, im Holz, in holz- oder hornartigen Früchten (Dattelkerne, Steinnuss) sind die Verdickungsschichten sehr überwiegend, und in den Steinzellen ist fast kein Lumen mehr vorhanden (Fig. 180).

Wahrscheinlich bildet sich Cellulose aus den im Protoplasma vorhandenen aus der Kohlensäure der Luft durch Assimilation zuerst gebildeten Kohlenhydraten.

Zur Darstellung zieht man zarte Pflanzentheile, wie Baumwolle, Flachsfaser, Hollundermark, mit schwachen Lösungsmitteln, wie Wasser, Alkohol, verdünnte Säure, verd. Alkali und, um beigemengte Kieselsäure zu lösen, verdünnter Flusssäure aus, oder man benutzt die betr. Stoffe, welche durch industrielle Benutzung schon die obige Behandlung erlitten haben, speciell leinene Lumpen oder Filtrirpapier, welches schon fast reine Cellulose ist. Von Vortheil würde hierbei Erhitzen mit Calciumbisulfit sein (865).

Um aus härteren, mehr verunreinigten Pflanzentheilen Cellulose zu erhalten, muss man stärkere Lösungsmittel der Beimengungen anwenden. Man behandelt vielleicht zuerst die Substanzen nach der von HENNEBERG (862) eingeführten Weender Rohfasermethode, d. h. man kocht etwa 3 Grm. trockne Substanz (oder entsprechend mehr der wasserhaltigen) mit 200 Cbcm. einer $1\frac{1}{4}$ proc. Schwefelsäure eine halbe Stunde lang, entfernt die Flüssigkeit mittelst eines Hebers, kocht darauf 2 Mal je eine halbe Stunde mit je 200 Cbcm.

Wasser und hierauf auf dieselbe Weise mit je 200 Cbcm. 1¼ proc. Kalilauge und zweimal je 200 Cbcm. Wasser.

Der so gewonnene Rückstand (die Rohfaser — wohl auch, obgleich nicht ganz richtig — Holzfaser oder Cellulose genannt) ist noch nicht rein und ist zuweilen mit viel sogen. Lignin imprägnirt. Um eine reinere Cellulose zu erhalten, empfehlen Fr. Schulze (863) sowie Henneberg (864) Digestion der Vegetabilien mit 12 Thln. Salpetersäure von 1·1 spec. Gew. und 0·8 Thln. chlorsaurem Kali und nachfolgendes Auswaschen mit Ammoniak, doch ist auch dies häufig nicht genügend. Chlor bleibt, entgegen anderen Behauptungen nach Henneberg nicht in dem so erhaltenen Stoff.

Aus Holz haben Poumarède und Figuier (858) durch Raspeln, Digeriren mit Kali, Chlorkalklösung, Wasser, Salzsäure, Alkohol, Aether reine, weisse Cellulose erhalten [s. a. (922, 923)].

Erhitzung mit Calciumbisulfitlösung in grossen, verschlossenen Kesseln wird in neuerer Zeit mit grossem Erfolg angewandt, um aus Holz reine, weisse, zur Papierbereitung geeignete Cellulose, die sogen. Sulfit-Cellulose, zu bereiten (Verfahren von A. Mitscherlich, von Keller u. A.).

Vielleicht lässt sich das Sulfit-Verfahren auch in analytischer Hinsicht zur Herstellung von Cellulose aus Vegetabilien benutzen (865).

Man kann auch die Roh-Cellulose in Schweizer's Reagens (s. u.) lösen und mit Säure, Alkohol oder Wasser wieder abscheiden oder auch Cellulose aus Schiessbaumwolle regeneriren.

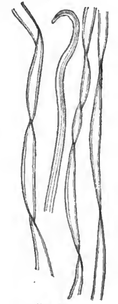
Cellulose besitzt in den betr. Pflanzentheilen organisirte (Fig. 181 und 182) Struktur, welche bei obiger Behandlung erhalten bleibt. (Nur in Schweizer's Reagens gelöst gewesene Substanz ist strukturlos.) Solche Cellulose zeigt sich in polarisirtem Licht doppelbrechend oder farbengebend, obgleich sie sicher nicht als krystallinisch zu betrachten ist.

Die Zusammensetzung der reinsten Cellulose ist $C_6H_{10}O_5$, z. B. Cellulose aus Flachs 44·35 % C, 5·97 % H (863), solche aus Schweizer's Reagens abgeschieden 44·21 % C, 6·26 % H (866).

Wie gross das Molekül der Cellulose ist, ist gänzlich unbekannt; da dasselbe augenscheinlich grösser als dasjenige der Stärke sein muss, und für letztere schon $C_{120}H_{200}O_{100}$ oder mehr vorgeschlagen ist, so mag die Formel der Cellulose wenigstens etwa $C_{180}H_{300}O_{150}$ u. s. w. sein.

(Ch. 181.)

Leinenfasern. Die Fasern sind dick- und starkwandig und sind in Folge dessen nicht zusammengefallen oder gedreht.



(Ch. 182.)

Baumwollenfasern. Die Fasern sind dünnwandig und in Folge dessen z. Thl. bandförmig zusammengefallen und schraubenförmig gedreht.

Nach Untersuchungen von Dragendorff und Mitarbeitern (s. Holzgummi und w. u. Liguin) kann die nach den obigen Methoden aus verschiedenartigem

Material erhaltene »Cellulose« sich ganz verschieden verhalten, und nach ganz kürzlich publicirten Untersuchungen von Hoffmeister sowie Wieler möchte es eine ganze Reihe von zwar im Allgemeinen das Verhalten der Cellulose zeigenden, im Einzelnen aber verschiedenen Körpern geben, welche durch Untersuchung der aus ihnen durch Hydrolyse entstehenden Glycosen charakterisirt werden möchten. Es steht dies im Einklange mit den oben von mir (pag. 24, 104) geäusserten Ansichten, wonach in der Cellulose wie in den complicirten Kohlenhydraten zahlreiche Glycosegruppen der verschiedensten Art vereinigt sein können.

Cellulose ist in schwächeren Reagentien ganz unlöslich, nur Schweizer's Reagens (867) löst es (Schweizer's Reagens oder eine Lösung von Kupferoxyd-Ammoniak wird durch Lösen von aus Kupfervitriol durch Natron bei Gegenwart von Salmiak gefälltem Kupferoxydhydrat in 20 proc. Ammoniak oder aber durch allmähliches Lösen von Kupferspähnen in offener Flasche in Ammoniak hergestellt). Die Lösung der Cellulose in Schweizer's Reagens dreht zwar etwas die Ebene des polarisirten Lichtes, doch scheint dies nicht von der Cellulose herzurühren (868, 869). Aus dieser Lösung wird die Cellulose durch Säuren, Wasser, Salze etc. gefällt.

Nicht ganz reine Cellulose wird von Schweizer's Reagens unvollständig oder gar nicht gelöst. Nickeloxydul-Ammoniak, das Lösungsmittel der Seide, löst Cellulose nicht (870).

Beim Erhitzen schmilzt Cellulose nicht, sie bräunt und zersetzt sich darauf, giebt zahlreiche Destillationsprodukte wie Methylalkohol, Essigsäure, Allylalkohol, Furfurol, Phenole, Kreosot, Kohlenwasserstoffe etc. (Holztheer, Holzessig) und lässt Kohle. S. über Holzdestillation Gmelin-Kraut's Handbuch, Abhandlungen von Reichenbach, Mabery und vielen Anderen, sowie die betr. technischen Bücher, z. B. Muspratt-Stohmann's Technologie.

Längeres Erhitzen auf 100° bräunt Papier, kurzes Erwärmen selbst auf gegen 240° dagegen kaum (870a). Bei 1—2 Jahre langem Erhitzen von Pflanzentheilen mit Wasser auf 75—100° werden die letzteren in eine Braunkohlen ähnliche Masse verwandelt, ist schwefelsaures Eisen gegenwärtig, ähnelt die Masse den Steinkohlen (871).

Mit Wasser im Rohr auf 200° erhitzt, giebt Cellulose neben Kohlensäure und anderen Stoffen Brenzkatechin (872).

Concentrirte Säuren lösen Cellulose in der Kälte, setzt man bald Wasser zu, so fällt eine Gallerte aus, lässt man länger stehen oder erwärmt man, so fällt nichts mehr auf Verdünnung heraus. Das zuerst Ausgefallene ist nach Béchamp (873) lösliche Holzfaser, und wird meist als Amyloïd bezeichnet, weil es (noch in Berührung mit der Säure) durch Jod blau gefärbt wird (s. über andere Amyloïd genannte Körper pag. 123, 137. Der Name Amyloïd ist allmählich sehr vieldeutig geworden.) Eine sehr ähnliche Substanz, die Hydrocellulose, $C_{12}H_{22}O_{11}$, entsteht nach Girard (874) beim Digeriren von Baumwolle in 54grädiger Schwefelsäure oder beim Behandeln mit Salzsäuregas, sobald Feuchtigkeit dazu kommt. Es ist eine spröde, zerreibliche Substanz, welche sich mit Jod und Schwefelsäure wie Cellulose blau färbt (s. u.), und welche leicht weiter in Dextrin und Dextrose übergeht.

In diesem oder einem ähnlichen Produkte (so im Pergamentpapier) nahm Blondeau eine Fulminose genannte Modification der Cellulose an (875).

Nach Blondeau de Corolles (875a) hält die Lösung von Holzfaser in

Schwefelsäure Holzschwefelsäure, welche leicht zersetzliche Salze mit Bleioxyd, Baryt und Kalk liefert. Nach Braconnot (876) sowie Hönig und Schubert (877) bildet Schwefelsäure mit Cellulose verschiedene Cellulose-Schwefelsäuren, welche leicht unter Abspaltung von Schwefelsäure zerfallen und, je nachdem die Einwirkung der Schwefelsäure bei niedrigerer oder höherer Temperatur stattgefunden hatte, weniger oder stärker drehende Produkte liefern, von welchen das stärkst drehende eine Art Dextrin von $(\alpha)_D = 127{\cdot}7°$ ist (s. Stärke).

Wenn man die Lösung der Cellulose in conc. Schwefelsäure länger erwärmt, ist Holzdextrin vorhanden, welches nach Béchamp verschieden von dem gewöhnlichen Dextrin sein soll (878) $(\alpha)_j = 88{\cdot}9°$.

Nach dem Verdünnen und längeren Kochen erhält man nach Braconnot Dextrose, was Flechsig (880) neuerdings wiederholt und bestätigt hat.

Die Lösung in conc. Salzsäure dreht nicht (881).

Aehnlich wie Schwefelsäure wirkt Chlorzink.

Chlorsulfonsäure liefert die bei Dextrose beschriebenen Derivate (882).

Verdünnte Schwefelsäure wirkt selbst beim Kochen wenig ein, doch wird ein Theil der Cellulose so verändert, dass er bei nachfolgendem Kochen mit sehr verdünnter Kalilauge sich löst, was sonst nicht der Fall ist (882 a).

Verschiedene Anwendungen werden von dem Verhalten der Cellulose gegen Schwefelsäure und gegen Chlorzink gemacht.

1. Man benutzt diese Stoffe in Verbindung mit Jod als Reagentien auf Cellulose, indem man die betr. (natürlich von Stärke freie) Substanz (auch mikroskopische Dünnschnitte) mit Jodlösung tränkt und dann conc. Schwefelsäure zugiebt; Blaufärbung zeigt Cellulose an (883). Oder man betupft mit einer Lösung von Chlorzinkjod (884), d. h. einer Chlorzinklösung von 1·8 spec. Gew., welcher man 6 Thl. Jodkalium und soviel Jod, wie sich löst, zugegeben hat.

2. Man bereitet Pergamentpapier oder sogen. vegetabilisches Pergament (Papyrine nach Poumarède und Figuier) (885, 886), indem man ungeleimtes Papier schnell erst durch conc. Schwefelsäure, welche mit ½ Vol. Wasser verdünnt war, und dann so lange durch Wasser passiren lässt, bis alle Säure ausgewaschen ist; Amyloïd oder Hydrocellulose, welche sich zuerst gebildet hatte, schlägt sich auf und zwischen die Papierfasern nieder, so dass letztere verkittet werden, und das Papier die bekannte sehr grosse Festigkeit und Dichte erlangt, welche es statt thierischer Blase zu Umhüllungen mancherlei Art, zu Diffusionsversuchen etc. brauchbar macht (886).

3. Man trennt pflanzliche und thierische Fasern, wie Baumwolle und Wolle, indem man die Gewebe mit Säuren und Chlorzink tränkt und erwärmt, wobei die Pflanzenfaser zerstört wird (887).

Mit Ammoniak liefert Cellulose beim Erhitzen braune, stickstoffhaltige Produkte (888).

Concentrirte Kalilauge wirkt schrumpfend auf Filtrirpapier; 5 § Kalilauge färbt sie beim Kochen stark dunkelbraun (889); 10 § Natronlauge löst nach Koch bis 40 § von damit digerirter Cellulose auf, aus der Lösung fällt Alkohol eine amorphe Masse, welche nicht Holzgummi, s. pag. 137 ist (889a).

Beim Schmelzen mit Kali oder Natron entsteht Oxalsäure, man nimmt, um letztere darzustellen, am besten ein Gemenge von 1 Thl. Kali und 2 Thln. Natron (890).

Chlor wirkt erst bleichend, dann zerstörend. Chlorwasser greift Cellulose an (1087, 1088) (in einem Versuche wurden z. B. 16 % der Cellulose gelöst, verdünntes Chlorwasser löste weniger), ebenfalls Chlorkalkauflösung.

Ueber Bromwirkung (s. 889, 891).

Salpetersäure wirkt beim Kochen oxydirend, nach CROSS und BEVAN (892) entsteht Oxycellulose, $C_{18}H_{26}O_{16}$, von welcher auch ein Nitrat hergestellt ist.

Trocken bewahrt ist Cellulose kaum vergänglich. Feucht fault sie leicht, und dies besonders bei Luftzutritt (Eisenbahnschwellen, Pfahlwerk bei Ebbe und Fluth). Dies beruht wenigstens z. gr. Thl. auf der sogen. Sumpfgasgährung (s. Handwörterbuch IV, pag. 292), welche durch Bacterien bewirkt wird, und welche auch beim Passiren von Pflanzenstoffen durch den Darmkanal besonders der Wiederkäuer thätig ist.

Reactionen der Cellulose.

a) Bläuung mit Jod und Schwefelsäure, Chlorzinkjod etc. (s. o.).

b) Zahlreiche andere Reactionen (893).

c) Unreine, Lignin haltende Cellulose giebt viele Reactionen, welche Cellulose selbst nicht giebt, besonders mit schwefelsaurem Anilin Gelbfärbung und mit Phloroglucin und Salzsäure Rothfärbung. (Entdeckung von Holzschliff in Papier.)

Zur quantitativen Bestimmung der Cellulose kann man, falls sie nicht als solche zu wägen ist, sie in concentrirter Schwefelsäure lösen, auf das zehnfache mit Wasser verdünnen, 6 Stunden kochen und nach Neutralisation die gebildete Dextrose titriren (894).

Den Gehalt von Vegetabilien an unreiner Cellulose, sogen. Rohfaser, ermittelt man wie oben angegeben nach HENNEBERG mittelst der »Weender Rohfasermethode« oder nach FR. SCHULZE mittelst chlorsaurem Kali und Salpetersäure, und in der »Rohfaser« soll man nach KÖNIG (873) den Gehalt an Cellulose ermitteln können, indem man den Kohlenstoffgehalt bestimmt und bedenkt, dass Cellulose 44·4 % C und Lignin 55 % C enthält (s. Lignin). Doch führt dies nach KERN zu unrichtigen Resultaten (882a).

Verbindungen der Cellulose.

a) Mit Alkalien.

In Natron- resp. Kalilauge gelegt, schrumpft Baumwollenzeug zusammen und nimmt so viel Alkali auf, wie den Formeln $C_{12}H_{20}O_{10}$, NaOH und $C_{12}H_{20}O_{10}$, KOH entspricht (895); dem Waschen mit Alkohol gegenüber ist die Verbindung haltbar, aber Wasser zieht das Alkali wieder aus.

b) Mit Metalloxyden.

Lösungen von Cellulose in SCHWEIZER's Reagens geben mit Bleisalzen Niederschläge von Cellulose mit Bleioxyd in wechselndem Verhältniss (896). Ebenfalls nimmt Cellulose aus Bleiessig Bleioxyd auf (897).

Mit essigsaurer Thonerde getränkte und getrocknete Cellulose schlägt Thonerde auf sich nieder, welche später in Farbbrühen den Farbstoff präcipitirt und fest hält und so in der Färberei als »Beize« dient. Bei späterem Lösen der so gefärbten Cellulose in SCHWEIZER's Reagens bleibt Thonerde mit Farbstoff zurück (898, 899).

Nach BOLLEY hat die Structur der Baumwolle nichts mit dem Festhalten der Beize und Farbe zu thun, denn in SCHWEIZER's Reagens gelöst gewesene Baumwolle verhält sich wie die ursprüngliche.

c) Mit Säuren.

Mit Schwefelsäure s. o.

Mit Salpetersäure, **Pyroxylin, Schiessbaumwolle.** Beim Eintragen von Cellulose in

Digitized by Google

sehr starke Salpetersäure oder Gemenge von Salpetersäure resp. Salpeter mit conc. Schwefelsäure bilden sich die früher wohl als Nitrosubstitutionsprodukte betrachteten Salpetersäure-Ester der Cellulose, welche je nach der Menge der eingetretenen Salpetersäure mehr oder weniger explosiv sind nnd sich weniger oder mehr in Aether, Alkohol, Essigäther lösen.

Das salpetersäurereichste Produkt scheint $C_6H_7O_5(NO_5)_3$ oder vielmehr $C_6H_7O_2(NO_3)_3$, d. h. wohl ein Vielfaches dieser Formel zu sein. Ferner existiren Verbindungen mit 2½, 2 und 1½ NO_3, so dass am besten ist $C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6$, $C_{12}H_{15}O_5(NO_2)_5$, $C_{12}H_{16}O_6(NO_3)_4$ etc. zu schreiben und von Hexa-, Penta-, Tetra- etc. Nitrat der Cellulose mit 12 At. C zu sprechen (901).

Schiessbaumwolle ist von SCHÖNBEIN, BÖTTGER und OTTO zuerst hergestellt und von diesen, von BÉCHAMP (900) und vielen Andern, sowie neuerdings besonders von EDER (901) näher untersucht [s. (901, 902), wo die früheren Formeln zusammengestellt sind].

Alle diese Nitrate geben mit Kalk sowie Ammoniak Salpetersäure ab, und sie lassen beim Behandeln mit reducirenden Mitteln, besonders Eisenchlorür, reine Baumwolle, welche wie die ursprünglich angewandte aussieht, wieder entstehen, was entschieden für Betrachtung dieser Stoffe als Salpetersäure-Ester aber nicht als Nitrokörper spricht.

Cellulose-Dinitrat, $C_{12}H_{16}O_8(NO_2)_2$.

Niedrigstes Nitrat, entsteht beim Behandeln von Baumwolle mit einem etwas verdünnten und heissen Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure und ferner beim Behandeln der übrigen Nitrate mit Kali oder Ammoniak und späteren Zusatz von verdünnter Schwefelsäure, wobei es sich abscheidet (903). Mononitrat entsteht hierbei nicht, sowohl aber wird bei weiterer Einwirkung das Dinitrat völlig zersetzt.

Löslich in absolutem Alkohol, Essigäther, Aether-Alkohol, aber schwer in reinem Aether. Die Lösungen lassen beim Verdunsten eine opake, milchigtrübe, mürbe Schicht.

Cellulose-trinitrat, $C_{12}H_{17}O_7(NO_3)_3$, und

Cellulose-tetranitrat, $C_{12}H_{16}O_6(NO_3)_4$.

Ein Gemenge dieser beiden entsteht bei Behandlung von Baumwolle mit stärkerer Salpetersäure und Schwefelsäure oder mit Salpeter- und Schwefelsäure (s. Collodiumwolle), ist in Aether-Alkohol leicht und dünnflüssig löslich und lässt beim Verdunsten eine klare, durchsichtige (als Unterlage für das photographische Bild brauchbare) Schicht (Collodiumhaut).

Cellulose-pentanitrat, $C_{12}H_{15}O_5(NO_3)_5$, und

Cellulose-hexanitrat, $C_{12}H_{14}O_4(NO_3)_6$.

Beim Digeriren von Baumwolle mit einem Gemenge von sehr concentrirter Schwefelsäure und stärkster Salpetersäure (1·5 spec. Gew.) bilden sich Körper, welche dem Hexanitrat nahe stehen (eigentliche Schiessbaumwolle).

Das Pentanitrat erhält man nach EDER am besten durch Lösen von Tetranitrat in warmer Salpetersäure und Fällen mit Schwefelsäure. Es ist in Aether-Alkohol leicht, in reinem Aether und reinem Alkohol schwer löslich.

Das Hexanitrat erhält man, wenn man Baumwolle in ein 10° warmes Gemenge von 3 Mol. Scwefelsäure von 1·845 spec. Gew. und 1 Mol. Salpetersäure 1·5 spec. Gew. einträgt, nach 24 Stunden herausnimmt, sehr gut wäscht, trocknet und dann mit einem Gemenge von 3 Thl. Aether und 1 Thl. 95 proc. Alkohol von Pentanitrat etc. befreit.

Es besitzt die Structur der Baumwolle und ist sehr entzündlich und explosiv (wenn auch schwer durch Stoss und Schlag), bei 160—170° entzündet es sich. In Alkohol, Aether, Aether-Alkohol, Essigäther ist es unlöslich, in Aceton dagegen allmählich löslich. Mit Nitrobenzol und mit Amylacetat bildet Schiessbaumwolle eine Gallerte (904).

Nach diesen Resultaten EDER's muss man die nach VIEILLE höchst nitrirte Cellulose von der Formel (905) $C_{24}H_{29}(NO_2)_{11}O_{20}$ für ein Pentanitrat haltendes Gemenge halten.

Cellulose absorbirt Ammoniak unter Bildung verschiedener Verbindungen.

Schiessbaumwolle.

Die eigentliche Schiessbaumwolle (meist Gemenge von Tetra-, Penta- und Hexanitrat) wird durch längeres (24—48 stündiges) Digeriren von vorher mit Pottasche oder Soda entfetteter Baumwolle in einem Gemenge von 1 Thl. Salpetersäure von 1·49—1·50 und 2—3 Thle. Schwefelsäure von 1·84 spec. Gew., welches Gemenge wohl auch einmal erneuert wird, sehr langes Waschen mit Wasser und schliesslich schwach alkalischen Flüssigkeiten wie Wasserglas [LENK (906)] bereitet. 100 Thle. Baumwolle geben ca. 175 Thle. Schiessbaumwolle. Man kann hierzu lose Baumwolle oder auch Fäden, resp. Gewebe nehmen, welche ihr Aussehen wenig ändern. Die fertige Masse kann mit Wasser gemahlen und dann zu harten Stücken gepresst werden, welche zu Torpedos etc. dienen [ABEL (907)].

Nicht sehr sorgfältig bereitete Schiessbaumwolle zersetzt sich (zuweilen unter Explosion) allmählich unter Bildung von amorphen Säuren, glycoseartigen Stoffen u. s. w. (908).

Die beim Explodiren der Schiessbaumwolle entstehenden Gase (das 483 bis 755 fache Volum der Schiessbaumwolle) sind je nach dem äusseren Druck (ob in Geschützen oder Sprenglöchern oder nicht) verschieden. Bei Explosion frei an der Luft entweicht der Stickstoff fast völlig als NO_2, unter Druck dagegen mehr und mehr als freier Stickstoff. Ferner sind Wasserdampf, Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlensäure vorhanden, bei Steigerung des Drucks von 100 bis zu 6000 Athmosphären nehmen Wasserstoff und Kohlensäure zu, Kohlenoxyd dagegen ab (909).

Beim Verbrennen von einer kleinen Quantität loser Schiesswolle auf Papier oder der Hand schädigt sie letztere nicht (BÖTTGER). In geschlossenen Räumen, so Gewehren und Geschützen, wirkt sie sehr brisant.

Collodiumwolle [Colloxylin (910)].

Eine weniger hoch nitrirte Baumwolle (s. o. Tri- und Tetranitrat), welche in Aetheralkohol leicht löslich ist und zusammenhängende Häute beim Verdunsten der Lösung lässt: sie dient in der Chirurgie zum Verschliessen von Wunden, in der Photographie als durchsichtige Unterlage der Negativbilder. Chirurgisches Collodium stellt man (911) durch 24 stündiges Behandeln von 55 Thln. Baumwolle mit 400 Thln. Salpetersäure von 1·38 spec. Gew. und 1000 Thln. Schwefelsäure von 1·830 spec. Gew., 24 stündiges Abtropfen, Auswaschen etc. und Lösen von 2 Thln. dieser Collodiumwolle in 42 Thln. Aether und 6 Thln. 90—91 proc. Alkohol her. MÜNDER (912a) digerirt 100 Thle. Baumwolle 6 Stunden lang bei 20—21° C. in einem erkalteten Gemenge von 550 Grm. Schwefelsäure von 1·83 spec. Gew. und 550 Grm. Salpetersäure von 1·465 spec. Gew.; 1½ Thle. des so erhaltenen Produktes geben 100 Thle. sehr dickes Collodium.

Digitized by Google

Collodium lässt nach Beimengung von $\frac{1}{49}$ Ricinusöl dehnbare Häute *(Collodium elasticum)*.

Zu photographischer Collodiumwolle sind zahlreiche Vorschriften gegeben, z. B. folgende: Man tauche 1 Thl. Baumwolle 5 Minuten lang in 4 Thle. Salpeter und 6 Thle. conc. Schwefelsäure, wasche, trockne etc. (912). Folgende Vorschrift Münder's (912a) soll eine ausgezeichnet klar lösliche photographische Collodiumwolle geben, wenn sie buchstäblich genau befolgt wird:

1·395 Kilo Schwefelsäure von 1·83 spec. Gew.
0·840 „ Salpetersäure „ 1·40 „ „

werden auf 66° C. erwärmt, worauf man 53 Grm. Baumwolle auf einmal und schnell einrührt. Genau nach 5 Minuten wirft man die nitrirte Baumwolle in ein grosses Gefäss mit Wasser und wäscht sorgfältig aus.

Der Auflösung des Baumwolle-Nitrates in Aether-Alkohol werden lösliche Brom- und Jodsalze, besonders des Cadmiums etc. beigemengt, worauf man, falls die Lösung nicht schon ganz klar ist, längere Zeit absitzen lässt oder bei Luftabschluss filtrirt und völlig durchsichtiges photographisches Collodium erhält.

Unter dem Namen Celluloïd benutzt man als Ersatz für Elfenbein, Horn etc. zu Schmucksachen, Instrumenten, Ueberzügen der sogen. Gummi-Wäsche u. s. w. Schiessbaumwolle, welcher man die verschiedensten Stoffe, bes. Campher, ferner Thon, schwefelsaure Thonerde, Chlorzink (s. z. B. 913) u. s. w. beimengt, und welche man in plastischem Zustande verarbeitet. Man muss bei Benutzung dieser Stoffe stets die leichte Entzündbarkeit derselben berücksichtigen.

2. Tunicin, $nC_6H_{10}O_5$.

Thierische Cellulose.

Eine der Cellulose sehr ähnliche stickstofffreie Substanz (also nicht Chitin), welche in niederen Thieren (Ascidien, Tunicaten) vorkommt, nach C. Schmidt (914), Löwig und Kölliker (915, 916) identisch mit Cellulose, nach Berthelot (917) verschieden davon ist.

Man verfährt zur Darstellung wie bei der pflanzlichen Cellulose, indem man die betr. Thiere, z. B. *Phallusia mamillaris*, mit schwachen Lösungsmitteln wie verdünnten Alkalien und Säuren behandelt.

Geht beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure, Zusatz von Wasser und Kochen in krystallisirbare Dextrose über, diese Umwandlung geht schwieriger als bei Pflanzen-Cellulose vor sich (917, 918).

3. Paramylon, $C_6H_{10}O_5$.

Eine zwischen Cellulose und Stärke stehende, von der Dextrose sich anscheinend ableitende Substanz, welche sich in sehr kleinen, im Aeusseren den Weizenstärkekörnern ähnlichen Partikeln in den Infusorien, *Euglena viridis*, findet. Gottlieb (1175) zog die vom Wasser abgeschöpften Euglenen nach mechanischer Reinigung von Sand etc. mit Wasser, Alkohol, verdünnten Säuren aus, welche ohne Wirkung sind, und extrahirte aus dem Rückstande das Paramylon mit verdünnter Kalilauge, worauf verdünnte Säure dasselbe gallertartig niederschlug.

Paramylon ist in Wasser und verdünnten Säuren selbst beim Aufkochen nicht löslich, Kalilauge löst es. Diastase ist ohne Wirkung, concentrirte Salzsäure löst es, und auf Wasserzusatz und Kochen entsteht gährungsfähige Glycose.

Jod giebt keine Färbung.

Salpetersäure giebt Dextronsäure (Glyconsäure, s. d.) (1176) und schliesslich Oxalsäure.

F. Der Cellulose zuzurechnende Stoffe, Lignin etc.

1. Lignin etc.

Wie die Cellulose mit anderen Kohlenhydraten gemengt oder verbunden (im Pflanzenschleim) vorkommt, so findet sie sich, wie erwähnt, sobald die betreffenden Pflanzentheile nicht ganz weich und jung sind, vielfach mit anderen Stoffen, welche als incrustirende Substanz oder Lignin jetzt meist aufgefasst werden, vermengt oder verbunden. So stets im Holz und in verholzten Zellen, in welchen die Zellwand nicht einfach, dünn, hautartig, sondern mit verschiedenartig abgelagerten, die Zellwand in regelmässiger Art bedeckenden, zuweilen Oeffnungen lassenden Schichten behaftet ist, oder in welchen die Zellwände so verdickt sind, dass sie kaum noch ein inneres Lumen besitzen (Steinzellen, s. o., pag. 138).

Ferner sind eine Anzahl besonders in botanischer Hinsicht verschiedener zellstoffartiger Substanzen als Kork oder Suberin, Cutose, Cutin, Pollenin, Medullin etc. bekannt, über welche der Raum hier kaum nähere Andeutungen gestattet.

Wenn man, wie oben beschrieben, Pflanzentheile mit verdünnter Säure und Alkali behandelt, bleibt die von HENNEBERG (862) Rohfaser genannte Substanz zurück, diese hält mehr Kohlenstoff als Cellulose, und man kann sie nach KÖNIG (873) als Gemenge (eventuell Verbindung) von Cellulose und Lignin betrachten, deren erstere 44·4 § C, enthält und letzteres 55 § C besitzen soll. Wie HENNEBERG und DRAGENDORFF (919) anführten, dürfte übrigens die als »Lignin« betrachtete Substanz zuweilen kohlenstoffreicher und überhaupt gemengter Natur sein.

FREMY und TERREIL (920) glaubten, dass Holz aus 3 Substanzen bestehe:
Der Holz-Cuticula,
der Cellulose-Substanz und der
incrustirenden Substanz,
und suchten das Holz durch Behandeln mit verschiedenen Agentien in die einzelnen Bestandtheile zu zerlegen. Wenn man nach FREMY aus Holz dargestellte Rohfaser mit ziemlich concentrirter Schwefelsäure (Schwefelsäure mit 2—4 Aeq Wasser, also wohl $H_2SO_4 + H_2O$ resp. $H_2SO_4 + 3H_2O$) digerirt, soll als unlöslich Holz-Cuticula, Cuticularsubstanz *(Cuticule ligneuse)* zurückbleiben. Andererseits soll mit Chlorwasser die Cellulose-Substanz *(Matière cellulosique)* zurückbleiben, und die gegen die angewandte Substanz nach Abrechnung der beiden genannten Produkte sich ergebende Differenz die incrustirende Substanz sein.

Die Cellulose-Substanz soll aus 2 Thln. bestehen, der Vasculose (921) und der Fibrose.

J. ERDMANN (922) glaubt, dass in mit sehr verdünnter Säure etc. ausgekochten Holzspähnen sowie Birnenconcretionen, welche Substanzen E. resp. Glycolignose und Glycodrupose nennt, 3 verschiedene Gruppen, eine Cellulose gebende, eine Glycose gebende und eine »aromatische«, der Benzolreihe angehörende, in bestimmtem Verhältniss vorhanden seien, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure spalte sich die Glycose gebende Gruppe ab und bleibe Lignose resp. Drupose, und aus letzteren bekomme man beim Schmelzen

mit Kali aromatische Stoffe. BENTE (923) hat die Versuche wiederholt und gefunden, dass jedenfalls keine bestimmten Verhältnisse vorhanden sind, und Glycolignose etc. nicht einheitlicher Natur sind.

Ueber Lignin haben ferner DRAGENDORFF (1083) und eine Reihe von Mitarbeitern, wie STACKMANN, SCHUPPE, KOROLL, GRÜNING, LEPPIS, LIBORIUS, TREFFNER (s. die betr. Dorpater Dissertationen), KOCH (s. Holzgummi), längere Untersuchungen angestellt.

DRAGENDORFF extrahirt die betreffenden Pflanzentheile oder Holzarten successive mit Wasser, sehr verdünnter Natronlauge und 1proc. Salzsäure und betrachtet den dann gebliebenen Rückstand als Gemenge von Lignin und Cellulose. Wenn dieser Rückstand mit je 100 Cbcm. Chlorwasser auf 1 Grm. Substanz digerirt wird, soll sich das Lignin lösen und Cellulose zurückbleiben, so dass das Lignin sich aus der Differenz ergiebt.

Hier sind 2 Bedenken, erstens muss das Holzgummi (s. d.), welches auch durch Chlorwasser angegriffen wird, als Lignin gezählt werden, und zweitens ist die Cellulose keineswegs ganz widerstandsfähig gegenüber dem Chlorwasser (1087).

In der That sind die Resultate wenig befriedigend.

Das aus Holz sowie den verschiedensten Vegetabilien mit 1proc. oder noch schwächerer Natronlauge Ausziehbare bezeichnen DRAGENDORFF, SCHUPPE (1084), WIELER (1085) als Metaarabinsäure.

Uebrigens meint DRAGENDORFF (1086), dass die sich von der Cellulose durch grössere Löslichkeit unterscheidenden Stoffe, Hydrocellulose, Para-Arabin, Meta-Arabinsäure, Arabinsäure, eine fortlaufende Reihe von abnehmender Dichtigkeit und abnehmender Resistenz gegen Lösungsmittel bilden. Vielleicht bietet das Studium der daraus entstehenden Glycosen Unterscheidungsmittel, welche brauchbarer sind als die jetzt bekannten (TOLLENS).

Lignin sowie sämmtliche Lignin- oder incrustirende Substanz enthaltenden Stoffe, speciell Holz, zeigen einige schöne Reactionen (924):

Schwefelsaures Anilin färbt schön gelb.

Phloroglucin in conc. Salzsäure gelöst färbt schön roth [WIESNER (924)].

Phenol und Salzsäure färben im Lichte blau, letztere Reaction wird durch die Gegenwart des Coniferins veranlasst. Durch die Phloroglucinreaction kann man geschliffenes Holz in Papier etc. entdecken. Stark gebleichter Holzstoff, sowie mit schwefligsaurem Kalk hergestellter Holzstoff (Sulfit-Cellulose) zeigt die Reaction nicht.

2. Kork.

Der Cellulose sehr nahe stehend ist der Korkstoff, welcher sich an gar manchen Stellen findet und in grösster Menge in der Rinde der Korkeiche vorkommt.

Als charakteristisch ist von jeher ein Suberin [älteres s. (924)] genannter Stoff betrachtet, welcher schwierig mit Lösungsmitteln extrahirt wird und mit Salpetersäure oxydirt u. a. Korksäure und Bernsteinsäure liefert.

Nach HÖHNEL (925) und KUGLER (926) sind die Membranen der Korkzellen gemengter Natur, neben Cellulose und Lignin sind 2 Stoffe, Cerin und Suberin darin vorhanden. Das Cerin ist $C_{20}H_{32}O$ (926), das Suberin ist fettartiger Natur und enthält Stearinsäure und Phellonsäure, $C_{22}H_{42}O_3$, es hindert das leichte Eindringen von Flüssigkeiten in den Kork und wird nur durch weingeistiges Kali völlig extrahirt.

Nach SIEWERT (927) ist das Cerin $C_{17}H_{28}O$, und es wird von ihm als Phellylalkohol bezeichnet, neben diesem kommen noch Dekacrylsäure, Eulysin und Corticinsäure vor.

Sonstige Literatur s. (926).

G. Anhang zu den Saccharo-Colloïden.

Pectinkörper.

Im Saft von süssen Früchten und im Mark derselben, sowie im Mark von Möhren, Rüben und dergl., in verschiedenen Wurzeln u. s. w. ist eine Reihe von theils löslichen, theils unlöslichen gallertgehenden Stoffen enthalten, welche den betrachteten Kohlenhydraten sehr ähnlich sind, aber sich von denselben besonders nach MULDER, FREMY (928) und CHODNEW (929) durch Mindergehalt von Wasserstoff gegenüber dem Sauerstoff auszeichnen sollen.

Wenn dies auch an und für sich nicht unwahrscheinlich ist, da sogen. ungesättigte Verbindungen, wie Vinyl-, Allyl-, (929a) Styrolverbindungen, Neigung zur Bildung amorpher Polymerisationsprodukte besitzen, so ist dies doch jetzt weniger wahrscheinlich geworden, weil ein Hauptrepräsentant der Pectinkörper, die Metapectinsäure, nach SCHEIBLER (s. d.) sicher auf 2 At. Wasserstoff 1 At. Sauerstoff besitzt und identisch mit Arabinsäure ist, ferner da bei neueren Analysen von Pectinkörpern R. W. BAUER (930) bald weniger, bald aber so viel Wasserstoff, wie die Kohlenhydrate verlangen, gefunden hat, da weiter MARTIN (931) für Arabinsäure aus Kirschgummi, welche nach den früheren Untersuchungen weniger Wasserstoff, als den Kohlenhydraten zukommt, enthielt, sogar einen Ueberschuss an Wasserstoff gefunden hat, und da ferner bei noch anderen Kohlenhydraten, z. B. dem Pflanzenschleim aus Quitten, Leinsamen etc., die früheren Wasserstoffdeficit (932) zeigenden Zahlen von späteren Untersuchungen nicht bestätigt sind (s. Quittenschleim). Ein Theil der früheren Untersuchungen ist übrigens mit den Bleioxydverbindungen der betreffenden Substanzen ausgeführt, und vielleicht sind den damals untersuchten Pectinstoffen wasserstoffärmere Substanzen (Gerbsäure etc.) beigemengt gewesen. S. a. POUMARÈDE und FIGUIER's Untersuchungen; P. und F. glauben, dass Pectin und Cellulose ursprünglich von gleicher Zusammensetzung seien (933).

REICHARDT (933a) spricht sich bestimmt dahin aus, dass er die Pectinstoffe für Kohlenhydrate gallertartiger Natur hält. Somit könnte die Abtrennung der Pectinkörper von den Kohlenhydraten unterbleiben; dem meist üblichen Verfahren folgend, habe ich sie jedoch einstweilen bestehen lassen, und dies ist z. Thl. aus dem Umstande geschehen, dass die Entstehung der Arabinose, welcher die Formel $C_5H_{10}O_5$ zukommt, welche also zwar die procentische Zusammensetzung, aber nicht die Formel der Glycosen besitzt, aus einigen Pectinkörpern ein Beweis dafür ist, dass manche Pectinkörper Formeln mit nicht durch die Zahl 6 theilbaren Kohlenstoffatomen besitzen müssen.

1. Pectose.

Die neben Cellulose die weiche Substanz des Markes von Früchten, wie Aepfeln und Birnen, von Möhren, Rüben etc. bildende, in Wasser unlösliche, gallertige Substanz nennt FREMY Pectose (928). Diese wird durch Einwirkung von verdünnten Säuren, von verdünnten Alkalien oder Kalkmilch oder von einem in den Früchten beim Reifen wirkenden Fermente, der Pectase, löslich und zu Pectin oder Pectinsäuren aufgelöst. Pectose mit Cellulose gemengt (Mark aus Rüben, Aepfeln) besitzt nach CHODNEW (934) die Zusammensetzung von Kohlenhydraten, nämlich $C_{28}H_{44}O_{28}$, so dass nach CHODNEW nur wenig Pectin gebende Substanz vorhanden sein kann. Nach STÜDE (935) ist der in dem Rübenmark vorhandene Kalk die Ursache der Unlöslichkeit der Pectinsubstanz, doch ist dies nach FREMY's Untersuchungen ausgeschlossen, da kalte Salzsäure, welche doch den Kalk auszieht, nicht die Pectinsubstanz löst, während dies in der Wärme sehr leicht stattfindet.

2. Pectin.

BRACONNOT, dann MULDER, FREMY und besonders CHODNEW fanden, dass der Saft von reifen Aepfeln und Birnen, welcher, wie bekannt, nach dem Einkochen Gelée giebt, Flocken abscheidet, wenn man ihn nach dem Aufkochen mit Alkohol und Salzsäure vermischt, und nannten diese Abscheidung Pectin.

Digitized by Google

Die Zusammensetzung des getrockneten aschefreien Pectins ist C 40—44 %, H 5·5—5·8 %, O 50·2—54·5 %, was also oicht eioem Kohlenhydrat, wohl aber nach FREMY der Formel $C_{32}H_{48}O_{32}$ nach CHODNEW der Formel $C_{14}H_{21}O_{13}$ entspricht ($C_{28}H_{42}O_{24}$).

Durch Kochen mit Wasser geht das oach FREMY die Formel $C_{32}H_{48}O_{32}$ hesitzende Pectin in Parapectio, $C_{32}H_{48}O_{31}$, und dieses mit Basen in Metapectin, $C_{32}H_{48}O_{31}$, über, und, falls die Basen in etwas grösserer Menge vorhanden sind, bildet sich ebenfalls Parapectinsäore.

Digerirt man ferner Rühenmark mit Salzsäore, so erhält man nach CHODNEW pectinige Säure, welche nach CHODNEW $C_{28}H_{42}O_{25}$, nach FREMY $C_8H_{14}O_8$ ist, also ebenfalls Formeln mit weoiger Wasserstoff als den Kohlenhydraten zukommt, hesitzt.

Nach REICHARDT (936) dagegen erhält man das Kohlenhydrat Pararabin (s. d.) bei gleicher Behandlung, und dieses geht mit Kalkmilch in die ebenfalls die Zusammensetzung der Kohlenhydrate zeigeode Arabinsäure oder Metapectiosäure üher.

Nach STÜDE (935) wird der mit Kalk verhundenen Pectiosubstanz dorch die Säure einfach der Kalk entzogen und hierdurch die Pectinsubstanz als Pectinsäure löslich. STÜDE stellte Pectin auch aus Rübenhrei durch Aufkochen mit Wasser, Fällen der Lösung mit Bieiessig, Zersetzen des Niederschlags mit Schwefelwasserstoff und Fällen der concentrirten Lösung mit Alkohol her.

BAUER (930) hat dagegen Pectin aus Aepfeln und Birnen untersucht und zuweilen allerdings Zahlen gefunden, welche sich den ohigen nähern; war jedoch die Entfernung der Aschensubstansen gut gelungen, so sind auch an den betreffenden Proben mehrfach die Zahlen der Kohlenhydrate gefunden worden.

Jedenfalls sind die früheren Pectinuntersuchungen nicht ohne Kritik zu betrachten.

3. Pectinsäuren.

Pectinsänre (wohi auch pectisehe Säure genannt), $C_{32}H_{44}O_{30}$ nach FREMY (938), $C_{12}H_{15}O_{11}$ nach REGNAULT (937), $C_{12}H_{16}O_{10}$ nach MULDER (939), $C_{14}H_{22}O_{14}$ nach CHODNEW (940) eotsteht bei Einwirkung von kochendem Kali auf Pectin (FREMY), auf ausgewaschenes Rübenmark (CHODNEW). [Man solle denken, dass hierbei Metapectinsäure oder Arabinsänre, in welche die Pectinsäure mit Alkalien übergehen soll, entstehen moss (TOLLENS)]. Als Zwischenprodukt soll Pectosinsäure, $C_{32}H_{46}O_{31}$, entstehen (938).

Nach FREMY auch aus Rübenmark mit schwacher Salzsänre und naehherigem Behandelo mit nicht zn viel Soda, weil mit viel Alkali die Pectinsäure in Metapectinsäure übergehen soll (s. pag. 132).

Die Pectinsäure bildet amorphe Salse, z. B. das Silhersalz (937), deren eine Anzahl voo CHODNEW beschrieben ist, und welche die Formel $C_{14}H_{20}O_{14}M_2$ besitzeo.

Dnrch längeres Kochen mit Wasser geht die Pectinsäure nach FREMY in Parapectinsänre, $C_{24}H_{34}O_{23}$ oder $C_{32}H_{44}O_{30}$, und diese mit Alkalien in Metapectinsäure üher.

Letzterer schrieb FREMY die Formel $C_8H_{10}O_7$ oder $C_8H_{14}O_8$ zn (941), und erklärte sie für optisch ioactiv, während SCHEIBLER's Metapectinsäure (942) aus Rühen meist links, diejenige aus Gummi arahicum bald links, hald rechts drehte.

Die Metapectinsänre wird aus wässrigen Lösuogen durch Säure bei Gegeowart von Alkohoi als Gallerte gefällt (s. Arahiosäure).

Ueber Ueberpectiosäure, $C_{28}H_{38}O_{27}$, s. CHODNEW (pag. 379). Beim Erhitzen auf 200° gehen Pectio und Derivate nach FREMY in Pyropectinsäure, $C_{14}H_{18}O_9$ über.

Im folgenden möge eine Uebersicht der Formelo von FREMY und von CHODNEW gegebeo werden:

	FREMY (943)	CHODNEW (944)
Pectin	$C_{32}H_{48}O_{32}$	$C_{28}H_{42}O_{24}$ (Pectin, Parapectin, Metapectin)
Parapectin	$C_{32}H_{48}O_{31}$	
Metapectin	$C_{32}H_{48}O_{31}$	
Pectosinsäure	$C_{32}H_{46}O_{31}$	—
Pectinsäure	$C_{32}H_{44}O_{30}$	—

	FREMY (943)	CHODNEW (944)
Parapectinsäure	$C_{24}H_{34}O_{23}$	$C_{14}H_{20}O_{13}$ oder $C_{14}H_{22}O_{14}$
Metapectinsäure	$C_{8}H_{14}O_{9}$	—
Pectinige Säure	—	$C_{28}H_{42}O_{25}$
Ueberpectinsäure	—	$C_{28}H_{38}O_{27}$
Pyropectinsäure	$C_{14}H_{18}O_{9}$	—

In Betreff der Ueberführung in Glycosen herrscht Widerspruch. Während CHODNEW die Ueberführung von Pectinkörpern in Glycosen beim Erwärmen mit Säure behauptet, stellt STÜDE (935) dies ebenso bestimmt in Abrede. Jedenfalls ist festzuhalten, dass die Metapectinsäure (Arabinsäure), welche aus anderen Pectinkörpern entsteht, entschieden beim Erwärmen mit Säuren Arabinose, welche FEHLING'sche Lösung reducirt und die Zusammensetzung der Kohlenhydrate (wenn auch die Formel $C_5H_{10}O_5$) besitzt, liefert.

Andere Pectinkörper, d. h. gallertige oder schleimige Substanzen aus Pflanzen, welchen weniger Wasserstoff als die Formel eines Kohlenhydrates verlangt zugeschrieben wird, sind aus der Rinde und den Kapseln der Rosskastanie von ROCHLEDER (945), aus den Früchten der Syringe, aus den Gelbschoten, d. h. den Früchten von *Gardenia grandiflora*, aus den Kappern von ROCHLEDER und HLASIWETZ (946) neben Rutinsäure, aus *Tropaeolum majus* von ROCHLEDER (947), aus Enzianwurzel von POUMARÈDE und FIGUIER (933) hergestellt und sollen auch aus Holz und Salpetersäure, sowie bei der freiwilligen, langsamen Zersetzung von Schiessbaumwolle entstehen, ferner ist auch das Bassorin des Traganthgummi wohl als Pectinsubstanz aufgefasst worden.

In Hinsicht dieser Körper ist ebenso wie oben der Wunsch nach Wiederholung der früheren Untersuchungen gerechtfertigt. Am einfachsten wäre jedenfalls die Einreihung der Pectinkörper in »Gummi« oder »Pflanzenschleim«, d. h. die Betrachtung derselben als »Saccharo-Colloïde«.

Ein den Pectinsubstanzen nahestehender, übrigens jedenfalls noch gemengter Stoff wird unter dem Namen Algin von STANFORD industriell aus Algen, besonders *Laminaria*-Arten, hergestellt (930a).

IV. Substanzen, welche den Glycosen nahe stehen, früher dazu gerechnet wurden, aber entweder nicht genau die Zusammensetzung derselben besitzen oder aus andern Gründen nicht zu den eigentlichen Kohlenhydraten gerechnet werden können.

An die Kohlenhydrate schliessen sich einige Substanzen an, welche bisher fast stets zu den Glycosen gerechnet wurden, denen dieselbe Formel $C_6H_{12}O_6$ beigelegt wurde, und welche in der That einige der Eigenschaften der Glycosen besitzen, denen jedoch andere charakteristische Eigenschaften fehlen.

Von einer dieser Substanzen, der Arabinose, ist ganz kürzlich erwiesen, dass sie zwar analoge Constitution besitzt, aber nicht in die Reihe mit 6 Atomen Kohlenstoff gehört, sondern $C_5H_{10}O_5$ ist, von dem Inosit, $C_6H_{12}O_6$, von welchem schon früher die Zugehörigkeit zu den eigentlichen Kohlenhydraten (den Glycosen) bezweifelt wurde, ist kürzlich nachgewiesen, dass er zu den Benzoladditionsprodukten gehört, und dasselbe ist u. a. vom Quercit, $C_6H_{12}O_5$, anzunehmen.

A. Substanzen, welche Wasserstoff und Sauerstoff im Verhältniss des Wassers besitzen.

1. Arabinose, $C_5H_{10}O_5$ (früher $C_6H_{12}O_6$)

Pectinose. Arabinzucker. Pectinzucker.

Zuerst von SCHEIBLER (948) aus Metapectinsäure, welche aus Rübenmark mit Kalk extrahirt war, durch Kochen mit Schwefelsäure rein dargestellt, dann auf gleiche Weise aus Gummi arabicum gewonnen, s. a. CLAËSSON (949).

Von SACHSSE und MARTIN (950) und neuerdings von BAUER (951) und

Digitized by Google

Kiliani (952) aus Kirschgummi, von v. Sandersleben (953) aus Traganth erhalten. O'Sullivan's (954) β-Arabinose $[(\alpha)j = 111^\circ]$ ist wahrscheinlich Arabinose.

Einen körnig krystallisirten Stoff, welcher nicht gährungsfähig war, hat Guérin (954a) schon aus Gummi arabicum erhalten.

Zur Darstellung benutzt man entweder Gummi arabicum-Sorten, welche mit Salpetersäure wenig Schleimsäure geben (949), oder nach Bauer besser Kirschgummi. Nach Kiliani's (952) Beobachtungen (welche ich bestätigen kann) wird 1 Kilo Kirschgummi mit 8 Litern 2proc. Schwefelsäure 18 Stunden lang im Wasserbade gekocht, dann mit Barytwasser (oder kohlensaurem Baryt) neutralisirt, auf ein kleines Volum eingedampft und mit 96proc. Alkohol versetzt, vom ausgefallenen Gummi abgegossen, abdestillirt, wieder mit Alkohol versetzt und aus der alkoholischen Lösung ein Syrup, und aus diesem allmählich Arabinose erhalten. Die Kochflüssigkeiten riechen stets nach Furfurol und zeigen rothe Reaction mit essigsaurem Anilin (Stone u. Tollens).

Mehrfach hat sich mir gezeigt, dass es schwer ist, ohne gründliches Umkrystallisiren mit Knochenkohle gute Krystallisation und richtige Zahlen für $(\alpha)_D$ zu erzielen.

Arabinose ist sicher verschieden von Galactose (948, 955) (s. Galactose).

Arabinose krystallisirt in hübschen Prismen (948, 955, 956), dreht stärker als Galactose, $(\alpha)_D = 104{\cdot}4$—$105{\cdot}4$ (949, 955). Der Schmelzpunkt ist 160° (948, 958). Sie liefert mit Fischer's Reagens Phenyl-Arabinosazon, $C_{17}H_{20}N_4O_3$, von 157—158° (948b, 957) Schmp.

Arabinose ist nach Scheibler (948) und v. Lippmann (955) der Hefe-Gährung unfähig und jedenfalls gährt sie sehr langsam und unvollständig (Stone und Tollens).

Mit Salpetersäure entsteht keine Schleimsäure, dagegen Oxalsäure.

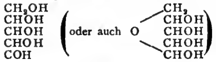
Mit Brom und Silberoxyd entsteht Arabonsäure (951), welche nach früherer Ansicht $C_6H_{10}O_6 (= C_6H_{12}O_7 - H_2O)$, nach Kiliani (957) dagegen $C_5H_{10}O_6$ ist, welche Salze der Formel $C_5H_9O_6$ liefert und abgeschieden als Lacton, $C_5H_8O_5$, krystallisiren wird.

Mit 60—70proc. Blausäure bildet Arabinose ein Cyanwasserstoffadditionsprodukt, welches mit Salzsäure erst ein krystallisirtes Amid, $C_6H_{13}NO_6$, und dann Arabinosecarbonsäure, $C_6H_{12}O_7$, oder vielmehr das schwierig krystallisirbare Lacton derselben, $C_6H_{10}O_6$, liefert. Letzteres schmilzt bei 145 bis 150°. $(\alpha)_D = -54{\cdot}8^\circ$.

Dies geht mit Jodwasserstoff in das Lacton der normalen Hydroxycapronsäure und in normale Capronsäure über.

Die Arabinosecarbonsäure besitzt also dieselbe Constitution, welche der Glyconsäure zugeschrieben wird, ist aber doch nicht identisch mit letzterer, weil sie mit Salpetersäure nicht in Zuckersäure übergeht, sondern das Doppel-Lacton, $C_6H_6O_6$, einer der Zuckersäure isomeren von Kiliani als Metazuckersäure bezeichneten Säure, $C_6H_{10}O_8$, liefert (1179).

Nach dieser Untersuchung ist Arabinose als



zu betrachten.

Mit Natriumamalgam liefert Arabinose nach Scheibler (959) und Kiliani

Digitized by Google

(960) einen dem Sorbit sehr ähnlichen, aber ohne Wasser krystallisirenden Körper von 102° Schmp., den Arabit.

Beim Erhitzen mit verdünnten Säuren zerfällt Arabinose leicht unter Bildung von viel Furfurol [STONE und TOLLENS (957a, 1169)] und Huminsubstanz. Lävulinsäure hat hierbei nicht nachgewiesen werden können, und die betr. Angabe von CONRAD und GUTHZEIT (958) ist ohne Bedeutung, weil die entstandene Säure nicht abgeschieden, sondern nur titrirt worden ist. Nach vorläufigen Versuchen glaube ich, dass eine andere krystallisirte Säure entsteht.

Arabinose verhält sich also anders als Dextrose u. s. w. und ist keine wahre Glycose.

Mit Kalk bildet sich eine durch Alkohol fällbare Kalkverbindung (948).

2. Cerasinose, $C_6H_{12}O_6$ oder $C_5H_{10}O_5$.

Entsteht aus Kirschgummi beim kurzen Kochen mit $\frac{1}{10}$ Thl. concentrirter Schwefelsäure und 4 Thln. Wasser und wird nach dem Entfernen der Schwefelsäure, Eindampfen etc. durch übliche Behandlung mit Alkohol in Krystallen gewonnen. Zerbrechliche Krystalle, welche sich bei 100° unter Bräunung zersetzen, $(\alpha)_D = 89{\cdot}09°$ (SACHSSE und MARTIN).

Beim Erhitzen mit Säure und bei längerem Aufbewahren geht Cerasinose in Arabinose über, welcher sie überhaupt ausserordentlich ähnlich ist [MARTIN (950)].

3. Methylenitan. Formose. Polymerisirtes Formaldehyd.

Von BUTLEROW (961) aus Lösungen von Oxymethylen durch Erwärmen mit Kalkwasser erhalten. Hierbei entsteht neben ameisensaurem Kalk eine nach dem Concentriren von jenem durch absoluten Alkohol trennbare, syrup- oder gummiartige Substanz, welche FEHLING'sche Lösung reducirt, jedoch optisch inactiv und der Gährung unfähig ist. Als Zusammensetzung fand BUTLEROW Zahlen, aus welchen er $C_7H_{14}O_6$ berechnete, von welchen einige jedoch auch auf Gemenge von $C_{12}H_{22}O_{11}$ und $C_6H_{10}O_5$ passen.

Von TOLLENS sind die Versuche BUTLEROW's erweitert (962). Mit Baryt findet wie mit Kalk die Condensation von Formaldehydlösungen statt, indem bei 50—60° sich die Flüssigkeiten gelb färben und bald flockige, gelbbraune Niederschläge geben. Nach dem Ausfällen des Baryts und Concentriren wird ein Syrup oder Gummi von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ erhalten, welcher folglich die Formel eines Kohlenhydrates und ebenfalls die Fähigkeit, FEHLING'sche Lösungen zu reduciren, besitzt, welcher jedoch nur $\frac{1}{4}$ der den Glycosen zukommenden Kupferoxydulmenge reducirt und keinesfalls eine Glycose ist, denn neben optischer Inactivität und mangelnder Gährfähigkeit liefert er beim Erhitzen mit Salz- oder Schwefelsäure keine Lävulinsäure, es entsteht dagegen beim Erhitzen mit Schwefelsäure etwas Milchsäure.

In letzter Zeit hat nun O. LÖW (963) die Versuche von BUTLEROW mit Kalk in der Kälte wiederholt und süssschmeckende Syrupe der Formel $C_6H_{12}O_6$ resp. $C_6H_{10}O_5$ erhalten, welche er für eine wahre Glycose hält und Formose nennt. Die Formose reducirt nach LÖW FEHLING'sche Lösung ähnlich wie Dextrose, und sie liefert die allgemeinen Aldehyd- sowie Glycosereactionen, z. B. Färbungen mit α Naphtol und Säuren, sowie Pikrinsäure und Natron, Entfärbung von Indigolösung und Natron etc.

Mit Zink sowie Zinn entsteht eine ähnliche von LÖW »Pseudoformose« genannte Substanz (963b).

Beide »Formosen« geben nach LÖW mit Phenylhydrazin nicht gleich,

sondern erst beim Abdampfen eine erst als Oel ausfallende, dann sich in bei 123° schmelzende Krystalle umwandelnde Verbindung, nach Löw $C_{18}H_{22}N_4O_3$.

»Formose« giebt mit Salpetersäure weder Schleimsäure noch Oxalsäure, mit Brom Säuren unbestimmter Natur (Trioxybuttersäure?) mit Natrium-Amalgam kein Glycerin.

Mit Spaltpilzen entsteht Milchsäure. Beim Erhitzen mit Säure etwas Furfurol (1184).

Tollens und Wehmer (964) haben Löw's Arbeit über Condensation mittelst Kalk wiederholt und treten der Ansicht, der süsse Syrup sei eine reine Glycose, entschieden entgegen, denn die sogen. Formose liefert mit Salz- oder Schwefelsäure keine nachweisbare Menge Lävulinsäure, welch letzteres der Fall sein müsste, wenn nennenswerthe Mengen einer wahren Glycose in der Formose vorhanden wären. Das von Löw hervorgehobene Verhalten der Formose zu Phenylhydrazin ist nicht das von den Glycosen gezeigte, denn es entsteht erst bei längerem Erwärmen und Abdampfen von »Formose« mit dem Fischer'schen Reagens eine Ausscheidung, welche nach Löw auch anders constituirt ist als die Glycosazone. Ausscheidungen entstehen auch bei Abwesenheit jeglicher Formose zuweilen beim Eindampfen von Gemengen salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natron (Wehmer und Tollens).

Nach Wehmer (1180) sind auf Formose-Lösungen gelegte Blätter nicht im Stande, Stärke zu bilden.

Ob die Formose Glycerinsäurealdehyd, Milchsäurealdehyd, Glycerose, Erythrose oder etwa etwas der Arabinose Nahestehendes enthält, ist bis jetzt unbekannt; jedenfalls ist sie keine der Dextrose an die Seite zu stellende wahre Glycose.

Aehnlich reducirende Syrupe hat Renard (965) bei der Electrolyse von Dextrose-, Glycol-, Mannit-, Glycerinlösungen vermuthlich aus dem zuerst gebildeten Oxymethylen erhalten. Mit Baryt liefern diese Produkte wie Löw's »Formose« Verbindungen, mit Schwefelwasserstoff wachsartiges, amorphes $C_6H_{12}S_4O_2 + H_2O$.

4. Phenose $C_6H_{12}O_6$.

Eine von Carius (966) aus Benzol erhaltene glycoseähnliche Substanz. Das aus Benzol durch Addition von 3 Mol. unterchloriger Säure erhaltene Chlorhydrin, $C_6H_9Cl_3O_3$, wird durch Erwärmen mit Alkalien, am besten kohlensaurem Natron, höchst vorsichtig in 1§ Lösung zersetzt, dann von dem Kochsalz mittelst Alkohol getrennt u. s. w., und schliesslich die Phenose mit ammoniakalischem essigsaurem Blei gefällt. Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoff zersetzt, und das Filtrat liefert die Phenose als festes, nach Löw (967) erst süss, hinterher scharf schmeckendes Gummi. Wehmer (968) gelang es übrigens nicht, ein zur Untersuchung geeignetes Präparat zu erhalten, indem die dargestellte Substanz augenscheinlich zersetzt war.

Phenose zersetzt sich bei 100°, ferner beim Erwärmen mit verdünnten Säuren und Alkalien unter Bildung von Humuskörpern, mit Alkalien entsteht eine der Glucinsäure ähnliche, amorphe Salze (das Bleisalz wird körnig krystallinisch) bildende Säure.

Conc. Schwefelsäure bildet eine gepaarte Säure.

Mit Salpetersäure entsteht Oxalsäure.

Fehling'sche Lösung wird in der Kälte langsam, schnell in der Wärme reducirt.

Der Alkohol- und Milchsäuregährung ist sie unfähig.

Mit Kali liefert Phenose eine Verbindung, aus welcher mit Bleiessig $C_6H_6O_6Pb_3$ ausgefällt wird.

Kalk, Baryt und kohlensaurer Kalk werden gelöst.

Das oben genannte Trichlorhydrin der Phenose schmilzt bei etwa 10° und ist in Alkohol, Aether, Benzol sehr leicht löslich, schwerer in Wasser, zieht aber leicht Wasser an, wobei es sich verflüssigt.

Mit Jodwasserstoff entstehen β-Hexyljodür und bei 68—72° siedendes Hexylen.

5. Inosit, $C_6H_{12}O_6 + 2H_2O$.

Phaseomannit. Nucit.

Eine im Pflanzenreich und vielleicht auch im Thierreiche sehr verbreitete Substanz, deren Zusammensetzung diejenige eines Kohlenhydrates ist, deren Eigenschaften jedoch nicht zu denen der Kohlenhydrate passen, so dass [wie schon im Jahre 1850 Marchand (969)] ich mit Wehmer (970) vor einiger Zeit Zweifel an der Zugehörigkeit des Inosites zu den Kohlenhydraten ausgesprochen haben, welche in der neuesten Zeit durch Maquenné's Untersuchung glänzend bestätigt sind, indem Inosit zu den Additionsprodukten des Benzols gehört und also kein Kohlenhydrat ist.

Inosit wurde von Scheerer im Fleischsaft entdeckt (971), von Sokolow und Anderen (972) in verschiedenen Organen gefunden, ebenso in niederen Thieren (973). Im Harn bei *Diabetes insipidus* (974), doch nicht immer (974), weiter im Harn bei *Morbus Brighti* (972) und bei übermässiger Wasserzufuhr (975), ferner auch zuweilen neben Dextrose bei *Diabetes mellitus* (975).

Inosit oder ein ähnlicher Körper scheint von Danilewsky (1186) aus Eiweisskörpern mit Pankreas z. Thl. isolirt zu sein.

Aus grünen Schnittbohnen isolirte Vohl (976) eine von ihm zuerst Phaseomannit (von *Phaseolus)* genannte Substanz, welche sich als identisch mit Inosit erwies, und später wurde Inosit in sehr vielen Vegetabilien gefunden, so in Erbsen, Kartoffelsprossen, Spargelkraut, Pilzen u. s. w., s. bes. Marmé (977). In den Blättern der Esche, in jungen Weinblättern (978) (50 Kilo Blätter geben 1·6 Grm. Inosit), Nussblättern (979, 982) (dieser Inosit wurde zuerst als Nucit beschrieben), den Blutungssäften des Weinstocks (980), dem Traubensaft (981), stets neben Glycosen. Ganz kürzlich ist ferner aus vielen verschiedenen Vegetabilien, u. a. auch aus Rankengewächsen und gekeimten Bohnen, Inosit hergestellt [Fick nnd Kobert (981 a)].

Zur Darstellung aus Fleisch, Harn, Gehirn sowie aus den genannten Vegetabilien benutzt man die Eigenschaft des Inosits, nicht durch Bleizucker oder Bleiessig, wohl aber durch ammoniakalischen Bleiessig ausgefällt zu werden, man befreit also die betreffenden mit Wasser bereiteten Extracte durch Bleiessig von anderen fällbaren Substanzen und schlägt den Inosit dann mit Bleiessig und etwas Ammoniak nieder. Diesen 2. Niederschlag zersetzt man mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, dampft ein und setzt Alkohol und etwas Aether zu, worauf der Inosit krystallisirt (977).

Grüne Bohnen kann man nach einmaligem Aufkochen mit etwas Wasser auspressen und den eingedampften Saft mit etwas Alkohol versetzen, worauf allmählich sich Inositkrystalle abscheiden, welche durch Umkrystallisiren gereinigt werden (976).

Maquenne (982) hat aus Nussblättern fast $\frac{3}{10}$ g Inosit erhalten, bei dessen

Digitized by Google

Darstellung und Reinigung er die gegenüber den Zuckerarten grössere Resistenz des Inosits gegen Salpetersäure benutzte.

Grosse, durchsichtige, monoklinische Krystalle, welche an der Luft leicht das Krystallwasser verlieren und verwittern, ebenso bei 100°. Bei sehr vorsichtigem Erhitzen sublimiren kleine Quantitäten unzersetzt (984). Schmelzp. 218°. Aus Essigsäure krystallisirt er wasserfrei.

Bei 10·5° ist er in 16 Thln., bei 12° in 10 Thln., bei 24° in 6·5 Thln. Wasser löslich, Alkohol löst ihn um so schwerer, je stärker er ist.

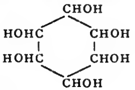
Verschieden von den Glycosen ist Inosit sowohl gegen Säuren, als auch gegen Basen sehr resistent, mit Säuren bildet er keine Lävulinsäure (985), mit Alkalien tritt keine Gelbfärbung ein, und ebenso wenig zeigt er Reduction alkalischer Kupferlösung.

Wird Inosit mit Oxalsäure erhitzt, so zersetzt sich letztere unter Bildung von Ameisensäure und Kohlensäure (1181).

Inosit ist optisch inactiv und der Alkoholgährung unfähig, wohl aber zeigt er mit Käse und Kreide Milchsäuregährung, hierbei entsteht nach Vohl (986) Aethylidenmilchsäure, nach Hilger (981) aber Aethylenmilchsäure, welche durch Oxydation in Malonsäure übergeführt werden kann.

Maquenne hat nachgewiesen, dass Inosit den Benzolverbindungen zuzurechnen ist, indem Maquenne aromatische Derivate aus demselben erhielt. So giebt Jodwasserstoff bei 170° Benzol, Phenol und Trijodphenol, besonders aber ist das Verhalten zu Salpetersäure beweisend; bei Behandlung mit Salpetersäure entstehen gelbroth werdende Stoffe (s. Scheerer's Reaction), und Maquenne hat das Tetraoxychinon von Nietzki und Benckiser (987), $C_6H_4O_6$, und nachher Rhodizonsäure, $C_6H_2O_6$, Perchinon, Trichinoylbenzol von Nietzki und Benckiser oder Oxycarboxylsäure von Lerch (987a), $C_6H_{16}O_{14}$ oder $C_6O_6 + 8H_2O$, und Krokonsäure, $C_5H_2O_5$, daraus erhalten.

Hiernach muss man dem Inosit die Struktur



beilegen.

Qualitativer Nachweis:

Der Inosit zeigt keine Glycosereactionen.

Dampft man auf einem Porcellandeckel ein Körnchen Inosit mit etwas verdünnter Salpetersäure ein, setzt etwas Ammoniak und Chlorcalcium zu und verdampft wieder, so bleibt eine röthlich gefärbte Masse (Scheerer). Schöner erhält man nach Seidel (1091) die Reaction, wenn man Ammoniak oder essigsaures Natron und darauf Chlorbaryum zusetzt und stehen lässt. Nach Gallois setzt man zu der auf wenige Tropfen eingedampften Inositlösung einen Tropfen salpetersaure Quecksilberoxydlösung, wodurch ein beim Erwärmen dunkelrosaroth werdender Niederschlag entsteht, der sich beim Erkalten wieder entfärbt. Albuminate dürfen hierbei nicht gegenwärtig sein (974). Die Scheerer'sche Reaction beruht auf der Bildung von Perchinon und Zersetzungsprodukten (s. o.).

Verbindungen.

Inosit liefert nach Cloetta mit Bleiessig und Ammoniak, eine basische,

Digitized by Google

erst gallert- dann kleisterartige Verbindung, $2C_6H_{12}O_6 + 5PbO$ (972), welche zur Abscheidung benutzt wird.

Mit conc. Salpetersäure und Schwefelsäure wird Inosit nitrirt, und es lassen sich aus der mit Wasser gefällten Masse die Nitrate, sogen. Hexanitroinosit, $C_6H_6(NO_3)_6$, und Trinitroinosit, $C_6H_9(NO_3)_3$, in Krystallen gewinnen. Ersteres ist explosiv (988).

Mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink erhitzt bildet Inosit das Inosit-Hexacetat, $C_6H_6(C_2H_3O_2)_6$, bei 211° schmelzende Krystalle (1182), mit Benzoylchlorür das Inosit-Hexabenzoat, $C_6H_6(C_7H_5O_2)_6$, bei 258° schmelzende Krystalle, nebst anderen intermediären Stoffen.

Phosphorchlorür ist ohne Einwirkung, Phosphorchlorid wirkt bei 150° ein, Phosphorbromid bei niedrigerer Temperatur; bestimmte Produkte haben nicht erhalten werden können, und Benzolhexachlorid hat nicht nachgewiesen werden können.

Mit Chlornatrium ist keine Verbindung erhalten.

5b. Dambose, $C_6H_{12}O_6$ (990) (Inosit).

Nach kürzlich publicirten Untersuchungen von Maquenne (1182) ist »Dambose« völlig identisch mit Inosit. Dambonit ist also der Dimethyläther und Bornesit der Monomethyläther des Inosits.

Beim Verdampfen des Wassers, in welchem Kautschuk von Gabun (N'Dambo) beim Verarbeiten geknetet worden ist, sowie beim Eindampfen von rohem Kantschuksaft hat Girard Krystalle von Dambonit (s. Handwörterbuch d. Chem. IV, pag. 463), oder $C_8H_{16}O_6 + 3H_2O$ erhalten, welche sich als Di-Methylester der Dambose, $C_6H_{12}O_6$, erwiesen haben, indem sie mit Jodwasserstoff auf 110° erhitzt Jodmethyl und Dambose liefern.

Aehnlich wird beim Verdampfen des Wassers vom Verarbeiten des Kautschuks von Borneo der krystallisirte Bornesit, $C_7H_{14}O_6$, erhalten, welcher mit Jodwasserstoff zu Methyljodür und Dambose zerfällt und Mono-Methyl-Dambose ist (992) (s. Handwörterbuch IV, pag. 446).

Dambose, $C_6H_{12}O_6$ (Inosit), bildet nach Girard weisse, bei 230° [218° (1182)] unter Zersetzung schmelzende Krystalle, welche optisch inactiv und auch im Uebrigen wenig reactionsfähig sind; denn Fehling'sche Lösung und Kalilauge sind ohne Einfluss. Brom wirkt bei 180°, Phosphorchlorid bei 150° ein, letzteres liefert eine campherartig riechende Substanz. Salpetersäure bildet Oxalsäure und die von Maquenne aus Inosit erhaltenen Stoffe.

Conc. Salpetersäure und Schwefelsäure liefern eine explodirende Nitroverbindung (991).

Conc. Schwefelsäure giebt Dambose-Schwefelsäure, welche Salze mit Baryum und Blei liefert (man sehe die Formeln von Girard nach), und welche Fehling'sche Lösung reduciren.

Mit ammoniakalischem Bleiessig bildet sich

Dambose-Bleioxyd, $C_6H_{12}O_6 \cdot Pb + PbO$, und mit methylalkoholischer Barytlösung Dambose-Baryt, $C_6H_{12}O_6$, BaO.

Matezit, $C_7H_{17}O_6 \cdot CH_3$, und Mateso-Dambose, $C_6H_{12}O_6$, sind von Girard aus Kautschuk von Madagascar (dort *Mateza roritina* genannt) abgeschieden und dem Bornesit und der Dambose sehr ähnlich, sie stehen im selben Verhältniss zu einander wie jene, und Jodwasserstoff lässt aus dem Matezit die Mateso-Dambose entstehen. Matezo-Dambose dreht schwach rechts, $(\alpha)_D = 6°$, und schmilzt bei 235°, Matezit dreht stärker rechts, $(\alpha)_D = 79°$, und schmilzt bei 181°.

6. Scyllit, $C_6H_{12}O_6$.

Ein, wie es scheint, dem Inosit nahe stehender Körper. Von Frerichs und Städeler (989) aus Nieren und Leber des Haifisches *(Scyllium canicula)*, Rochens und anderer Knorpelfische mittels Alkohol isolirt. Schwach süss schmeckende, in Wasser schwerer als Inosit lösliche, in absolutem Alkohol unlösliche Prismen, welche leichter als Inosit krystallisiren.

Ist sehr beständig gegen Säuren und Alkalien, zeigt keine Zuckerreactionen, aber auch nicht die Inositreactionen. Bildet mit Bleiessig eine gallertartige Fällung, aber mit Salpetersäure von 1·3 spec. Gew. kein Nitrat.

7. Quercin, $C_8H_{12}O_6$.

Ein von VINCENT und DELACHANAL (1092) aus den Mutterlaugen des Quercits (pag. 158) erhaltener, dem Inosit sehr ähnlicher Körper.

Quercin krystallisirt mit Wasser in grossen Prismen, welche leicht verwittern und nur in der Kälte beständig sind. Das Anhydrid bildet klinorhombische Prismen, welche bei 340° schmelzen und sich in 66 Thln. Wasser lösen. Drehung ist nicht vorhanden.

Mit Essigsäure-Anhydrid entsteht

Quercin-Hexacetat, $C_6H_6(C_2H_3O_2)_6$, lange, bei 301° schmelzende Krystalle.

Mit Salpetersäure und dann Chlorcalcium giebt Quercin die SCHERRER'sche Inositreaction.

Der hohe Schmelzpunkt und die geringe Löslichkeit in Wasser unterscheiden Quercin und Inosit.

8. Bergenin, $C_8H_8O_4$.

Unter obigem Namen wird ein krystallisirter, FEHLING'sche Lösung reducirender Körper beschrieben, welchen GARREAU und MACHELART (988b) aus *Saxifraga*-Arten hergestellt haben. Die Zusammensetzung ist diejenige einer Glycose $-2H_2O$.

B. Substanzen, welche mehr Wasserstoff besitzen, als dem Verhältniss der Kohlenhydrate entspricht.

a) Substanzen, welche sich in ihren Eigenschaften den Glycosen nähern, jedoch ein Atom Sauerstoff weniger enthalten.

1. Isodulcit, $C_6H_{12}O_5 + H_2O$.

Rhamnodulcit. Hesperidinzucker. Rhamnose (1183).

Isodulcit entsteht aus Quercitrin (1003, 1005) und Xanthorhamnin (1004) bei der Hydrolyse mittelst verdünnter Schwefelsäure neben Quercetin resp. Rhamnetin (1003). Man entfernt Beimengungen, welche die Krystallisation hindern, mittelst Alkohol. Früher war es (1006) optisch inactiv und wohl weniger rein erhalten.

Aus Naringin, dem Glycosid aus Pomeranzenäpfeln und Orangenblüthen (s. Handwörterbuch IV, pag. 483), entsteht bei der Hydrolyse mittelst verdünnter Schwefelsäure Isodulcit (1007), welcher früher als Hesperidinzucker beschrieben worden ist (1008). Daneben entsteht auch Dextrose, wenigstens hat WILL (1009) mit Phenylhydrazin ein Phenylosazongemisch erhalten, aus welchem Aceton das darin lösliche Phenylisodulcitazon herauszieht und bei 204° schmelzendes Phenylglycosazon zurücklässt.

RAYMAN (1009a) hat grössere Mengen Isodulcit aus einem Abfallsprodukt der Verarbeitung von Quercitronrinde, welches als *Resina Quercitri* verkauft wird, erhalten.

Isodulcit bildet gute, glänzende, süss schmeckende Krystalle, $C_6H_{12}O_5 + H_2O$. Bei vorsichtigem Trocknen verliert er H_2O und schmilzt bei 90·9—93° (HLASIWETZ und PFAUNDLER fanden 105—110°). Krystallform (1010).

FEHLING'sche Lösung wird fast wie von Dextrose reducirt; 1 Cbcm. FEHLING'scher Lösung = 0·00522—0·00549 Grm. Isodulcit, s. a. (1183). Auch alkalische Quecksilberlösung wird reducirt, überhaupt zeigt Isodulcit die Reactionen der Glycosen, so auch mit (α)-Naphtol und Schwefelsäure Violettblaufärbung (1009a).

100 Thle. Wasser lösen bei 18° 56·39 und bei 30° 69·97 Thle. Isodulcit. Spec. Gew. bei 20° auf Wasser von 4° 1·4708 (1009a).

Rechtsdrehend $(\alpha)_D = +8{\cdot}1°$, $9{\cdot}4°$. Alkoholische Lösungen drehen weniger oder gar links (1183).

Isodulcit gährt nicht mit Hefe.

Isodulcit giebt nach WILL (1009) und E. FISCHER und J. TAFEL (1011) mit Phenylhydrazin ein bei 180° schmelzendes Phenylosazon, $C_{18}H_{22}N_4O_3$, welches in Aceton viel löslicher als Phenyldextrosazon ist. Nach RAYMAN (1009a) ist es $C_{20}H_{32}N_4O_7$ und schmilzt bei 171°.

Mit Anilin entsteht krystallisirtes Isodulcit-Anilin, $C_6H_{12}O_4 \cdot NC_6H_5$, Schmp. 118° (1183).

Mit Natriumalkoholat fällt aus alkoholischer Isodulcitlösung (1012) Isodulcit-Natron, $C_6H_{12}Na_2O_6$.

Mit Silberoxyd liefert Isodulcit nach HERZIG Acetaldehyd und Essigsäure (1012a, 1185), hiernach ist eine Methylgruppe im Isodulcit anzunehmen.

Mit Salpetersäure oxydirt liefert Isodulcit nach MALIN (1013) Isodulcitsäure, $C_6H_{10}O_9$ ($C_6H_8O_8 + H_2O$?).

Mit conc. Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht ein Trinitrat.

Beim Erhitzen mit verdünnter Salzsäure hat RAYMAN (1009a) keine Lävulinsäure erhalten, jedoch reichlich Huminstoffe und Ameisensäure.

Mit conc. Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht Isodulcit-Trinitrat.

Mit Natriumamalgam entsteht ein Syrup.

Mit Chlorbenzoyl entsteht ein Gemenge von Tri- und Tetra-Benzoeester, mit Essigsäure-Anhydrid und essigsaurem Natrium entsteht Isodulcit-Tetraacetat, $C_6H_8O(C_2H_3O_2)_4$, als harzartige Masse (1009a).

Isodulcit wird die Constitution der Glycosen, jedoch ein Hydroxyl weniger haben.

b) Substanzen, welche sich in ihren Eigenschaften dem Inosit nähern, jedoch ein Atom Sauerstoff weniger enthalten.

2. Quercit, $C_6H_{12}O_5$.

Eichelzucker.

Ein dem Isodulcit isomerer Körper, welcher dem Inosit sehr nahe steht und die Zusammensetzung des Inosites mit einer Hydroxylgruppe weniger besitzt, d. h. vielleicht ein 5werthiger Alkohol des Hexahydrobenzols, C_6H_{12}, d. h. $C_6H_7(OH)_5$ ist, vielleicht übrigens auch eine Methylgruppe besitzt.

Schon vor langer Zeit von BRACONNOT (993) sowie von DESSAIGNES (994) aus Eicheln hergestellt, wurde er in neuerer Zeit von HOMANN (995) und von PRUNIER (996) genauer untersucht und seine Constitution festgestellt. Zur Darstellung werden Eicheln mit Wasser extrahirt, das Extrakt mit Kalk gekocht, filtrirt, neutralisirt, mit Hefe versetzt, um gährungsfähigen Zucker fortzuschaffen, und nach vollendeter Gährung abgedampft, worauf der Quercit krystallisirt.

Quercit bildet in 8—10 Thln. Wasser, weniger in Alkohol, nicht in Aether, Benzol etc. lösliche, bei 222° schmelzende Krystalle. Quercit ist rechtsdrehend $(\alpha)_D = +24{\cdot}27°$. Im Vacuum erhitzt lässt er zuerst Quercitäther, $C_{12}H_{22}O_9$, dann Quercitan, $C_6H_{10}O_4$ (s. u.), endlich Chinon, Hydrochinon, Pyrogallol etc. destilliren.

Gegen wässriges Alkali und FEHLING'sche Lösung ist Quercit indifferent.

Beim Schmelzen mit Kali bildet Quercit Hydrochinon, Chinon u. s. w., ferner Oxalsäure und Malonsäure (996).

Mit Jodwasserstoff erhitzt giebt Quercit Benzol, Phenol, Pyrogallol, ferner Hexyljodür, Hexylen etc.

Bromwasserstoff giebt aromatische Körper (996).

Verdünnte Mineralsäuren greifen nicht an.

Concentrirte Schwefelsäure bildet Quercit-Schwefelsäure (s. u.) (993).

Gegen rauchende Salzsäure ist Quercit beim Erhitzen auf 100° scheinbar resistent, mit bei 0° gesättigter Salzsäure bildet sich bei 120—140°, besonders bei wiederholtem Erhitzen, eine Reihe von Chlorhydrinen (996) s. u., ferner Verbindungen des Quercitans (s. u.).

Salpetersäure oxydirt zu Oxalsäure; Schleimsäure entsteht nicht.

Mit Jod und Kali bildet Quercit nach RAYMAN (1009a) viel Jodoform.

Verbindungen des Quercits.

Bleiessig und Ammoniak fällen Quercit. Mit Baryt entsteht gummiartiger Quercit-Baryt, $(C_6H_{10}O_5)_2BaO + 2H_2O$ (997).

Mit Chlorwasserstoff entstehen folgende Chlorhydrine (996).

Quercitmonochlorhydrin, $C_6H_{11}O_4Cl$. Bei 198—200° schmelzende Krystalle.

Quercittrichlorhydrin, $C_6H_9O_2Cl_3$. Bei 155° schmelzende Krystalle.

Quercitpentachlorhydrin, $C_6H_7Cl_5$. Bei 102° schmelzende, in Alkohol, Aether, Benzol lösliche Krystalle.

Quercitmonobromhydrin, $C_6H_{11}O_4Br$, erhält man auf analoge Weise mit Bromwasserstoff, krystallinisch.

Quercit-Schwefelsäure (998) ist ziemlich beständig, ebensowenig wie ihre Salze krystallisirt. Beim Erhitzen mit Wasser auf 120° wird sie zerlegt, und der entstehende in Nadeln krystallisirende Körper ist nicht Quercit.

Conc. Salpetersäure mit Schwefelsäure bildet Quercit-Pentanitrat (995), $C_6H_7(NO_3)_5$, eine amorphe, explodirende Masse, welche mit Schwefelammonium Quercit regenerirt (997).

Mit Essigsäureanhydrid 8—10 Stunden oder länger auf 120—150° erhitzt liefert Quercit das Pentaacetat, bei geringerer Einwirkung andere Acetate.

Quercitdiacetat, $C_6H_{10}O_3(C_2H_3O_2)_2$, amorph.

Quercittetracetat, $C_6H_8O(C_2H_3O_2)_4$, amorph.

Quercitpentacetat, $C_6H_7(C_2H_3O_2)_5$, amorph.

Mit Phenylcyanat giebt Quercit bei 165°

Quercit-Penta-Phenylcarbamat (1189), $C_6H_7(CO_2\cdot NH\cdot C_6H_5)_5$, eine amorphe, in Benzol lösliche Masse von 120—140° Schmp.

Auch mit Buttersäure, Weinsäure, Benzoësäure und Stearinsäure liefert Quercit entsprechende Ester (999, 1000), so das Mono-, Tri- und Pentabutyrat.

Als Quercitäther und Quercitan beschreibt PRUNIER zwei beim Erhitzen von Quercit im Vacuum auf 240° entstehende Körper (s. o.).

Quercitäther, $C_{12}H_{22}O_9$, Schmp. 228—230°, sublimirbar, Quercitan, $C_6H_{10}O_4$, amorph, hygroskopisch, rechtsdrehend. Letzteres wird leichter aus dem Quercitan-monochlorhydrin, $C_6H_9O_3Cl$, erhalten, welches als Nebenprodukt bei Einwirkung von Salzsäure auf Quercit entsteht. Es scheint ein Quercitan-acetat zu liefern.

3. Pinit, $C_6H_{12}O_5$.

Ein von BERTHELOT (1001) in einer mannaartigen Ausschwitzung von *Pinus lambertiana* aus Californien gefundene, süss schmeckende Substanz, welche dem Quercit ähnlich ist. Ist in den Mutterlaugen vom Krystallisiren des Coniferins enthalten (1002).

Man erhält den Pinit mittelst Alkohol, Thierkohle u. s. w. in harten, krachenden Krystallen von süssem Geschmack. Schmp. oberhalb 150°. Im Vacuum

auf über 300° erhitzt, zersetzt er sich kaum. Stark rechtsdrehend, $(\alpha)j = 58·6°$. Pinit reducirt FEHLING'sche Lösung nicht, selbst nicht nach dem Kochen mit Säure, gährt nicht mit Hefe.

Mit einigen organischen Säuren bildet er Esterarten (999), mit Schwefelsäure eine gepaarte Säure.

Mit Jodphosphor entsteht eine ölige nach Aceton, Phenol und salicyliger Säure riechende Substanz.

Mit ammoniakalischem Bleiessig wird Pinit-Bleioxyd, $C_6H_{12}O_5$, 2PbO, gefällt.

Erhitzen mit Salzsäure auf 100° ist ohne Wirkung.

4. Sennit, $C_6H_{12}O_5$.

Cathartomannit.

Eine in den Sennesblättern neben Cathartinsäure vorhandene Substanz, welche dem Isodulcit zuzurechnen ist und fast so süss wie Rohrzucker schmeckt.

Von DRAGENDORFF und KUBLY (1089) ziemlich rein mit anderer Formel, von KEUSSLER (1090) weniger rein, von SEIDEL (1091) rein und in grösserer Menge erhalten.

Sennesblätter werden mit Wasser extrahirt, das Extract wird abgedampft, mit Alkohol etc. gereinigt, und die Cathartinsäure etc. mit Bleioxyd entfernt, man fällt das Blei mit Schwefelwasserstoff und lässt die zum Syrup eingedampfte Flüssigkeit über Aetzkalk lange Zeit stehen, wobei der Sennit krystallisirt.

Bei 185·6° schmelzende Krystalle, welche sich in $1\frac{3}{4}$ Thln. Wasser, 47 Thln. 90proc., 440 Thln. absolutem Alkohol und ebenfalls in Methylalkohol lösen.

$(\alpha)_D$ in ca. 15proc. Lösung = 65·22°. FEHLING'sche Lösung wird nicht reducirt.

Mit Salpetersäure abgedampft, dann mit Ammoniak, essigsaurem Natron und Chlorcalcium oder Chlorbaryum giebt Sennit röthliche Farbenreactionen.

Mit Salpetersäure entsteht keine Schleimsäure.

Sennit-Calcium, $C_6H_{10}CaO_5$,
Sennit-Baryum, $C_6H_{10}BaO_5$,
Sennit-Blei, $C_6H_{10}PbO_5$,
entstehen beim Vermischen der Lösungen der betreffenden Basen und Sennitauflösung mit Alkohol. Kohlensäure fällt den Kalk nicht völlig aus.

Mit Essigsäureanhydrid bei 120° entsteht Sennit-Pentacetat, $C_6H_7(C_2H_3O_2)_5$. Amorph.

Mit Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht Sennit-Pentanitrat, $C_6H_7(NO_3)_5$. Amorph, verpuffend.

5. Chinovit, $C_6H_{12}O_4$.

Chinovinzucker.

Eine süss und nachher stark bitter schmeckende Substanz, welche sich aus α- und β-Chinovin (s. Handwörterbuch IV, pag. 451) durch Hydrolyse mittelst verdünnter Säuren bildet und von HLASIWETZ als $C_6H_{12}O_5$ (Mannitan) aufgefasst wurde. Nach LIEBERMANN und GIESEL (1187) ist die Zusammensetzung $C_6H_{12}O_4$, und nach ihnen, sowie OUDEMANNS (1187) ist der Name Chinovazucker zu verlassen.

Chinovit ist amorph. Er lässt sich in kleinen Mengen unzersetzt destilliren. Siedep. ca. 300°.

Chinovit dreht rechts, $(\alpha)_D = 78·1°$; er reducirt FEHLING'sche Lösung, mit Hefe gährt er nicht.

Mit Salpetersäure liefert er Oxalsäure.

Chinovit-Triacetat, $C_6H_9O(C_2H_3O_2)_3$, entsteht aus Chinovit mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 160°. Krystallisirt. Schmp. 46—47°. Siedep. 303°.

Mit Phenylcyanat entsteht Chinovit-Di- oder Tri-Phenylcarbamat, $C_6H_{10}O_2(CO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ oder $C_6H_9O(CO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)_3$ (1188).

V. Mannit und Isomere.

Sechswerthige Alkohole der Formel $C_6H_{14}O_6$.

Wie in der Einleitung zu den Kohlenhydraten angeführt ist, sind die Mannite als sechswerthige Alkohole, $C_6H_{14}O_6$, mit normaler Lagerung der Kohlenstoffatome, d. h.

$$\begin{array}{c} CH_2OH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ CHOH \\ CH_2OH \end{array}$$

anzusehen, und von den Uebergängen von den Manniten zu den Kohlenhydraten und umgekehrt sind die Entstehung von Lävulose (Mannitose) aus Mannit und die Bildung von Mannit aus Lävulose und Dextrose, sowie von Dulcit aus Galactose durch Hydrogenisation schon mitgetheilt, ferner die Entstehung von Mannit bei der schleimigen Gährung.

Einige der 5werthigen Alkohole $C_6H_{12}O_5$ (z. B. Pinit (?), Isodulcit) haben die Zusammensetzung von Anhydriden der Mannite, doch sind keine Beziehungen zu den letzteren bekannt.

1. Mannit, $C_6H_{14}O_6$.

Mannazucker.

Der Mannit ist zuerst von Prout in der aus der Mannaesche ausfliessenden Manna gefunden und in Nädelchen hergestellt (1014). (Andere auch Manna genannte Droguen enthalten zuweilen andere Stoffe, so hält die Manna vom Sinai Rohrzucker und Glycosen (1015) (s. a. Melitose und Melezitose.)

Seitdem ist Mannit in vielen anderen Vegetabilien gefunden (1014). In Wurzeln, Blättern, Stengeln, ferner besonders in Pilzen und Algen. In letzterer Hinsicht ist auf das Vorkommen im Fliegenschwamm (1016), in *Agaricus integer*, welcher bis 20 % der Trockensubstanz an Mannit enthält (1017) etc., hinzuweisen, ferner ist auf das Vorkommen in einigen Seealgen, z. B. der *Laminaria saccharina* (1018), welche sich beim Trocknen mit Nädelchen incrustirt, aufmerksam zu machen.

Im Hundeharn, besonders, wenn Morphin gegeben war, ist Mannit gefunden worden (1018a).

Bei der Milchsäure- und Schleimsäuregährung des Rohrzuckers und der Dextrose entsteht neben anderen Stoffen Mannit, und so lässt er sich als Nebenprodukt der Milchsäurebereitung (1019a) aus schleimig gewordenem Rübensaft (1019) oder zuweilen aus Wein gewinnen. In Apfelwein ist er ebenfalls gefunden (1020).

Aus Dextrose sowohl als aus Lävulose (s. d.) entsteht mit Natriumamalgam Mannit, und genaue Untersuchung hat gezeigt, dass der Mannit in beiden Fällen identisch ist (1021). Aus Glyconsäure soll bei langem Behandeln mit Natrium-Amalgam Mannit gebildet werden (1022), dies ist jedoch nach Herzfeld nicht der Fall (1022a).

Zur Darstellung benutzt man etwa ausser den genannten Schwämmen und *Laminaria* (welch letztere leicht in grösserer Menge zu haben ist) die *Manna canellata*, indem man mit Alkohol auskocht, filtrirt und mit Kohle mehrmals umkrystallisirt.

Mannit bildet schöne Nadeln oder Säulen von 165—166° Schmp. und 1·485 bis 1·489 spec. Gew. (1023) auf Wasser von 4° C. bezogen.

Mannit ist, wenn überhaupt optisch activ, nur sehr wenig linksdrehend, $(\alpha)_D = -0{\cdot}03°$ (1024), setzt man jedoch Borsäure, borsaure oder parawolframsaure Salze zu, so wird er rechtsdrehend und mit anderen, besonders alkalischen Stoffen linksdrehend.

Mannit löst sich in ca. 6 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur, wobei die Temperatur sinkt. 100 Thln. Wasser lösen 16 Thle. Mannit bei 16° C. (1026).

Ueber den Schmelzpunkt erhitzt, sublimirt eine kleine Quantität Mannit unzersetzt. Grössere Quantitäten geben Anhydride (s. u.).

An der Luft ist Mannit unveränderlich, mit Ozon oder mit Platinmohr und Luft bildet sich nach GORUP-BESANEZ Mannitose (293) [Lävulose (294)] (s. u.) und Mannitsäure, $C_6H_{12}O_7$, (vielleicht Glyconsäure?).

Mit Salpetersäure wird Mannit oxydirt, es entstehen Zuckersäure, Traubensäure (1027), Weinsäure, welche zuletzt in Oxalsäure übergehen. Schleimsäure, welche zuweilen erhalten worden ist, wird auf Unreinigkeiten der Manna (oder vielleicht beigemengten Dulcit. T.) zurückzuführen sein.

Andere Oxydationsmittel, wie übermangansaures Kalium (1038a), ferner Braunstein und chromsaures Kalium mit Schwefelsäure bilden Kohlensäure, Ameisensäure, weiter scharf riechende Produkte, etwas Weinsäure und ferner die von DAFERT (294) als Lävulose erkannte sogen. Mannitose von GORUP-BESANEZ.

Endlich entsteht hierbei nach E. FISCHER (1030a) eine andere Substanz, welche ein fast farbloses Phenylhydrazinderivat, $C_{12}H_{18}N_2O_5$, von 188° Schmelzpunkt liefert, und welches einstweilen Iso-Mannitose genannt werden möge.

Eine als Dioxyisocitronensäure (1028) beschriebene Säure, welche nicht normale Struktur besitzt, und von welcher schliessend man auch dem Mannit eine ähnliche Struktur beilegen könnte, entsteht nach neueren Untersuchungen nicht (1029).

Mit Ammoniak liefert Mannit beim Erhitzen braune stickstoffhaltige Derivate (1030).

Beim Destilliren mit Kalk giebt Mannit Metaceton oder ähnliches (1047).

Concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure bilden sogen. Nitromannit (s. u.).

Jodphosphor bildet beim Destilliren mit Mannit ein Gemenge jodhaltiger Oele, in welchem Methylenjodür enthalten ist (1031), da Oxymethylen daraus entsteht.

Jodwasserstoff bildet β-Hexyljodür (1032), man destillirt 1 Thl. Mannit mit 12½ Thln. Jodwasserstoff von 1·26 spec. Gew. unter zeitweiligem Zusatz von etwas Phosphor im Kohlensäurestrom und erhält aus 96 Grm. Mannit 83 Grm. des Jodürs, s. ferner DOMAC (1191). Da β-Hexyljodür normale Struktur besitzt (es ist Methyl-Normalbutyl-Carbinyljodür, $CH_3{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CHJ{\cdot}CH_3$), so muss Mannit ebenfalls normale Struktur besitzen.

Phosphorsäure sowie Schwefelsäure liefern gepaarte Säuren, ebenso Chlorsulfonsäure und Borsäure (s. u.)

Salzsäure bildet Chlorhydrine (s. u.)

Phosphorchlorid bildet öliges Mannitotetrachlorhexin, $C_6H_6Cl_4$ (1033) (s. u.)

Organische Säuren bilden nach BERTHELOT u. A. mit dem Mannit, als 6atomigem Alkohol verschiedene Esterarten (s. u.), welche sich übrigens z. Thl. von einem Mannitanhydrid ableiten.

Ameisensäure sowie Oxalsäure, welche beim Erhitzen unter Bildung von Ameisensäure zerfällt, liefern Ameisensäureester des Mannitan, welche dann weiter zerfallen unter Bildung eines dicken, im Vacuum bei 157° siedenden Oeles, $C_6H_{10}O_3$ (1034) HENNINGER. FAUCONNIER hat ausserdem einen bei 107 bis 109° unter gewöhnlichem Druck siedenden Körper erhalten (1035).

Mit 2 Mol. Salmiak destillirt liefert Mannit eine bei 170° siedende Base $C_6H_8N_2$, das Mannitin (1036), welche löslich in Aether und Alkohol ist und in grösseren Dosen tödtlich wirkt. 2 Kilo Mannit geben 15 Grm. dieser Base.

Mannit löst sich leicht in Anilin (1037).

Aus Mannit und salzsaurem resp. freiem Anilin entstehen bei 200—240° α-Napthylamin und andere Basen, sowie Harz (1038).

Mannit zeigt keine Glycosereaction, so ist er gegen Alkalilauge und gegen FEHLING'sche Lösung bei kurzem Kochen unempfindlich, bei längerer Berührung, besonders in der Wärme mit FEHLING'scher Lösung oder mit Kupferoxyd und Kalk wird Kupferoxydul abgeschieden [BODENBENDER (1038a)].

Mit Kreide und den verschiedensten organischen Geweben, sowie mit Hefe und weichem Käse in Berührung, gährt nach BERTHELOT Mannit und liefert Alkohol, Milch- und Buttersäure, sowie andere Stoffe, mit Testikel-Gewebe bildet er auch etwas einer Glycose (Lävulose?) (296, 296a). S. ferner A. BROWN (1039).

Verbindungen mit Basen.

Mannitlösungen nehmen Kalk, Baryt, Strontian auf [UBALDINI (1039a), HIRZEL (1040)], und Alkohol fällt aus den Filtraten die betreffenden Verbindungen, letztere sind amorph, leicht zersetzlich z. B. durch Kohlensäure.

Mannit-Baryt, $C_6H_{14}O_6\cdot 2BaO$ und $C_6H_{14}O_6\cdot 2BaO + 5H_2O$ (1039a),
$(C_6H_{14}O_6)_2BaO$ (1040).

Mannit-Strontian, $(C_6H_{14}O_6)_2\cdot SrO$ und $(C_6H_{14}O_6)_2SrO + 8H_2O$ (1039a),
$(C_6H_{14}O_6)_4SrO$ (1040).

Mannit-Kalk, $C_6H_{14}O_6\cdot CaO$ und $C_6H_{14}O_6\cdot CaO + 2H_2O$,
$(C_6H_{14}O_6)_2\cdot CaO$,
$C_6H_{14}O_6\cdot 3CaO$ (1039a),
$(C_6H_{14}O_6)_4\cdot 3CaO$ (1040).

Die Resultate beider Beobachter sind also ziemlich verschieden.

Beim Erhitzen werden die Stoffe ziegelroth und verkohlen dann (1041).

Mannit-Kali mit 25·1 ‰ Kali und

Mannit-Natron mit 21·6 ‰ Natron werden gefällt, wenn man gemengte Lösungen von Mannit und Kali resp. Natron mit Alkohol fällt (1041).

Mannit-Kochsalz scheint nach neueren Untersuchungen nicht zu existiren.

Mannit-Bleioxyd, $C_6H_{10}O_6Pb_2$ (1047), wird aus Mannitlösungen durch ammoniakalischen Bleiessig gefällt (1180).

Mannit-Bleinitrat, $C_6H_8O_6\cdot Pb_4(NO_3)_2 + 2H_2O$, hat SMOLKA (1042) durch Mischen von Mannitlösung, Bleinitrat und Ammoniak als beim Erhitzen explodirendes Pulver erhalten.

Mannit verhindert wie Zucker, Glycerin, Weinsäure etc. die Fällung von Metallsalzen durch überschüssiges Alkali, es kann somit Mannit statt der Weinsäure zur Herstellung von sogen. FEHLING'scher Lösung dienen (1082).

Verbindungen des Mannits.

a) Hydrine.

Mannitdichlorhydrin, $C_6H_{12}O_4 \cdot Cl_2$ (1044, 1045).

Beim Erhitzen von 1 Thl. Mannit mit 10 Thln. bei 0° gesättigter Salzsäure bildet sich Mannitdichlorhydrin, welches über Schwefelsäure und Kalk langsam in Täfelchen krystallisirt. Schmp. gegen 174°. $(\alpha)_D = -3\cdot5-3\cdot9°$.

Heisses Wasser zerlegt es zu Mannitan-monochlorhydrin (s. d.).

Ein Dichlorhydrin anderer Zusammensetzung fand BERTHELOT.

Mit Salpetersäure und Schwefelsäure liefert es

Mannitdichlorhydrin-Tetranitrat, $C_6H_8Cl_2(NO_3)_4$, verpuffende Nädelchen. Schmelzpunkt gegen 145°.

Mit Natriumamalgam bildet sich aus Mannitdichlorhydrin unter Verlust von HCl zuerst Mannitan-monochlorhydrin, dann β-Mannid (s. d.) (1045).

Mannitdibromhydrin, $C_6H_{12}O_4Br_2$, entsteht mit Bromwasserstoff und zersetzt sich analog dem Chlorhydrin. Schmp. gegen 178° unter Zersetzung.

Mit Salpetersäure und Schwefelsäure liefert es

Mannitdibromhydrin-Tetranitrat, $C_6H_8Br_2(NO_3)_4$, lange, bei 140° schmelzende Nadeln.

b) Estersäuren.

Mannit-Di-Schwefelsäure, $C_6H_{12}O_4(SO_4H)_2$.

Mannit-Tri-Schwefelsäure, $C_6H_{11}O_3(SO_4H)_3$.

Diese Säuren entstehen beim Eintragen von Mannit in conc. Schwefelsäure, und zwar bildet sich nach KNOP und SCHNEDERMANN (1046) die Tri-Schwefelsäure, nach FAVRE (1047) und BERTHELOT dagegen Di-Schwefelsäure. Die Säuren sind in Wasser löslich, liefern eine Reihe amorpher oder krystallinischer Salze und zersetzen sich mit Wasser beim Erwärmen in ihre Bestandtheile.

Mannit-Tetra-Schwefelsäure, $C_6H_{10}O_2(SO_4H)_4$.

Mannit-Hexa-Schwefelsäure, $C_6H_8(SO_4H)_6$ (1048).

Beim Eintragen von Mannit in Chlorsulfonsäure, und sehr vorsichtigem Zersetzen dieser Mischung mit Eis erhält man die Hexa-Schwefelsäure, welche sehr lösliche Salze liefert, von welchen das Baryumsalz, $C_6H_8(SO_4)_6Ba_3 + 5H_2O$, die Eigenthümlichkeit zeigt, durch Alkohol ölig gefällt zu werden, dann aber in eine in Wasser ganz unlösliche, groh krystallinische Modifikation überzugehen. Diese Säure ist rechtsdrehend $(\alpha)_D = 24-25°$.

Ist man beim Verdünnen der ursprünglichen Mischung und beim Neutralisiren weniger vorsichtig, so entsteht die Tetra-Schwefelsäure, welche ebenfalls amorphe Salze liefert und weniger rechtsdrehend ist, $(\alpha)_D = 9°$.

Mannit-Borsäure (1049).

Beim Erhitzen von Mannit mit Borsäurehydrat während 7—8 Stunden auf 150° entweicht Wasser, und es entstehen verschiedene amorphe Verbindungen.

Mannit-Weinsäure, $C_{30}H_{36}O_{33}$. Amorphe, aus Mannit und Weinsäure beim Erhitzen entstehende 6werthige Säure, welche mit Kalk und Magnesia schwer lösliche Salze liefert [BERTHELOT (1057, 1192)].

c) Ester.

Mannit-Hexanitrat, $C_6H_8(NO_3)_6$.

Unter dem Namen Nitromannit seit längerer Zeit bekannt und zur Füllung von Zündhütchen etc. empfohlen, s. u. A. (1050). Entsteht beim Behandeln von Mannit mit Salpetersäure von 1·5 spec. Gew. und conc. Schwefelsäure, Zusatz von Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol. Weisse bei 68—72° schmelzende Nadeln.

Verpufft beim Erhitzen. Explodirt heftig wie Knallquecksilber unter dem Hammer. Ueber Explosionsgeschwindigkeit s. (1051).

Nitromannit ist rechtsdrehend, $(\alpha)_D = 40-42°$ (1052).

Es existiren auch weniger nitrite Mannite (1053).
Mit Schwefelammonium wird Mannit regenerirt (1054).

Ester mit organischen Säuren.

Ameisensäureester, $C_6H_{12}O_4(CHO_2)_2$ (?), scheint beim Erhitzen von Mannit mit Oxalsäure zu entstehen (1054a) (s. a. oben).

Essigsäure-Ester.

Mannit und Essigsäure-Anhydrid (1055) liefern neben Mono- und Tetracetat des Mannitans etwas krystallisirtes, bei 100° schmelzendes

Mannit-Hexacetat, $C_6H_8(C_2H_3O_2)_6$.

Schneller und leichter bildet sich das letztere, wenn man etwas Chlorzink zusetzt (1056). Schmp. 120°.

Mannit bildet mit Phenylcyanat (1188) Mannitpentaphenylcarbamat, $C_6H_9O(CO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)_5$. Schmp. 250—260°.

Eine grosse Zahl von Estern des Mannits (oder auch des Mannitans s. u.) mit den verschiedensten organischen Säuren, wie Buttersäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Oelsäure, Benzoesäure, Chinovasäure, Weinsäure ist von Berthelot (1057) hergestellt worden. Es sind meist amorphe, syrupartige Substanzen, welche in 1 Mol. Mannit 1, 2, 3 Hydroxyle durch den Säurecomplex ersetzt haben, und welche mit Wasser oder Alkalien zu den betreffenden Säuren und Mannitan (s. u.) sich zersetzen, letzteres bildet zuweilen Mannit zurück. Man vergl. das Nähere a. a. O.

d) Anhydride des Mannits.

Wenn man Mannit für sich, besonders im Vacuum, oder auch mit Wasser auf hohe Temperatur erhitzt, spaltet sich Wasser ab unter Bildung von Anhydriden, und ebenfalls entstehen letztere (besonders Mannitan), wenn man Mannit mit Säuren erhitzt. So bilden sich neben den schon beschriebenen Estern des Mannites stets solche von Mannit-Anhydriden (s. Mannitan), und beim Zersetzen der Mannit-Ester erhält man stets das erste Mannit-Anhydrid (Mannitan).

Früher sind diese Stoffe besonders von Berthelot amorph als Syrup oder Gummi erhalten, in neuester Zeit jedoch besonders von Bouchardat (1057a) und Fauconnier (1058) in krystallisirter Form, so dass mehr Licht in dies Gebiet gebracht ist.

Hier müssen wir uns mit kurzer Anführung der krystallisirten Anhydride und Andeutungen über die amorphen Stoffe begnügen.

Man kann aufführen:

α) Mannit-Aether, $(C_6H_{13}O_5)_2O$, wird durch Erhitzen von Mannit mit Wasser auf 180° erhalten. Harzige, gelbe, bittersüss schmeckende Masse, $(\alpha)_D = -5{\cdot}6°$.

β) Erstes Anhydrid. Mono-Anhydro-Mannit.

Mannitan, $C_6H_{12}O_5$.

Von Berthelot vor langer Zeit erhalten, von G. Bouchardat (1057a) und von Vignon (1059) wieder untersucht.

Ueber die Bildung s. o. Am einfachsten erhält man es bei 1½stündigem Erhitzen von Mannit mit ⅓ seines Gewichts an Wasser auf 295°.

Amorphes, indifferentes, leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether lösliches Gummi, welches nach Monaten in trockener Luft krystallisirt. Es ist linksdrehend. Die Krystalle zeigen $(\alpha)_D = -24—25°$.

Mit Ameisensäure bildet es dieselben Produkte wie der Mannit (1060).

Wie der Mannit bildet auch das Mannitan Esterarten, und ein Theil der letzteren entsteht direkt unter Verlust von Wasser beim Behandeln des Mannites mit den betreffenden Säuren. So bildet sich eine grosse Reihe von Berthelot, Bouchardat, Grange, v. Bemmelen u. A. beschriebener Mannitanide mit Essigsäure, Buttersäure, Stearinsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, sie besitzen die allgemeine Formel

$C_6H_{12-n}O_{5-n}$(Säurerest)$_n$, z. B.

Mannitan-Diacetat, $C_6H_{10}O_3(C_2H_3O_2)_2$ (1057a).

Mannitan-Tetracetat, $C_6H_8O(C_2H_3O_2)_4$, krystallisirt in Nädelchen. $(\alpha)_D = +23°$.

Mannitan-Monochlorhydrin, $C_6H_{11}O_4Cl$.

Mannitan-Tetranitrat, $C_6H_8O(NO_3)_4$ (1059). Amorph, $(\alpha)_D = +53{\cdot}3°$ etc.

c) Zweites Anhydrid. Di-Anhydro-Mannit.

Mannid, $C_6H_{10}O_4$.

Isomannid.

Von Berthelot (1061) früher amorph erhalten. Von Fauconnier (1058) krystallisirt hergestellt und als Isomannid beschrieben, ebenfalls von Alekine (1058) hergestellt.

Man erhitzt nach F. 200 Grm. Mannit am Rückflusskühler 24 Stunden lang mit 2000 Grm. starker Salzsäure und destillirt nach 24 Stunden im Vacuum aus dem Wasserbade ab. Der rückständige, braune Syrup scheidet allmählich Krystalle von Mannitan ab, von welchen man die Mutterlauge mit Alkohol trennt. Letztere giebt abgedampft und im Vacuum destillirt ein bei 3 Millim. Druck bei 176° siedendes, krystallisirendes Produkt, welches beim Umkrystallisiren grosse Krystalle liefert.

Es ist sehr leicht in Wasser, leicht in Methyl- und Aethylalkohol, nicht in Aether löslich. Dreht rechts, $(\alpha)_D = 91{\cdot}4°$, in äthylalkoholischer und methylalkoholischer Lösung dreht es stärker. Schmp. 187°.

Mit Wasser in Berührung bleibt es unverändert, bei langem Erhitzen mit bei 0° gesättigter Salzsäure giebt es dagegen Mannitdichlorhydrin von 174° Schmp. (s. o.). Weder Brom noch nascirender Wasserstoff wirken ein.

Mit verschiedenen Säuren sowie Phosphorchlorid bilden sich Verbindungen, in welchen 2OH durch Säurereste ersetzt sind. F. glaubt, dass das Mannid (Isomannid), $CH_2OH \cdot CH \cdot CH \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2OH$, sei.
(O-Brücken: je ein O zwischen dem 2. und 3. sowie dem 4. und 5. CH)

Mannid-Dichlorhydrin, $C_6H_8O_2Cl_2$.

Entsteht aus Mannid mit Phosphorchlorid. Schmp. 49°, Siedep. 143° bei 43 Millim. Druck, riecht und schmeckt scharf. Es ist sehr beständig.

Ob das von Bell (1033) aus Mannit und Dulcit mit Phosphorchlorid erhaltene Mannitotetrachlorhexin, $C_6H_6Cl_4$, ein flüssiges Oel, mit dem Mannid zusammenhängt, ist unbekannt.

Mannid-Acetat, $C_6H_9O_3 \cdot C_2H_3O_2$.

Mannid-Diacetat, $C_6H_8O_2(C_2H_3O_2)_2$.

Ersteres, ein im Vacuum bei 185—187° siedendes Oel, entsteht aus Isomannid mit Acetylchlorür, letzteres aus Isomannid mit Acetanhydrid, es ist ein bei 197 bis 198° siedendes dickes Oel.

Mannid-Diformin, $C_6H_6O_2(CHO_2)_2$.

Entsteht beim Erhitzen von Isomannid mit Ameisensäure. Täfelchen bei 115° schmelzend, im Vacuum bei 166° siedend

Digitized by Google

Mannid-Methylin [Fauconnier (1058)], $C_6H_9O_4 \cdot CH_3$.

Mannid-Aethylin, $C_6H_9O_4 \cdot C_2H_5$.

Diese Aether des Mannids entstehen beim Erwärmen des letzteren mit Methyl- oder Aethyljodür auf 125—150°. Das Methylin siedet im Vacuum bei 174° und bildet bei 44—45° schmelzende Krystalle, das Aethylin ist flüssig.

Einen Aether des Mannides, $(C_6H_9O_3)_2O$ oder $C_{12}H_{18}O_7$, glaubt Geuther in käuflicher Gährungs-Buttersäure aufgefunden zu haben, aus welcher er sich in Flocken ausgeschieden hatte (1062).

Ein anderes Mannid, β-Mannid, ist von Sswoboloff (1045) aus Mannitdichlorhydrin mit Natriumamalgam erhalten (s. o.). Prismatische, bei 119° schmelzende Krystalle. Leicht in Wasser und Alkohol, nicht in Aether löslich. Sublimirt im Vacuum unzersetzt bei 200—210°. $(\alpha)_D = 94°$.

Ein aus den Nadeln von *Abies pectinata* durch Rochleder hergestellter in Nadeln krystallisirter Körper, $C_6H_8O_3$, der Abietit, welcher dem Mannit sehr ähnlich ist, bietet die Zusammensetzung eines noch mehr als Mannitan und Mannid anhydrisirten Mannites (1046b).

2. Dulcit, $C_6H_{14}O_6$.

Dulcose, Dulcin, Melampyrit, Evonymit.

Ein dem Mannitisomerer und ähnlicher 6werthiger Alkohol, welcher aus der Dulcit-Manna von Madagascar zuerst von Laurent (1063), Jacquelain (1064), dann von Berthelot (1065) hergestellt und untersucht worden ist. Der von Hünefeld (1066) und von Eichler (1067) aus *Melampyrum nemorosum* und anderen Vegetabilien hergestellte Melampyrin oder Melampyrit sowie der Evonymit aus *Evonymus europaeus*, welchen Kubel (1068) erhielt, sind nach v. Gilmer (1069) identisch mit Dulcit.

Künstlich ist Dulcit aus Milchzucker und aus Galactose mit Natriumamalgam erhalten (366).

Zur Darstellung krystallisirt man Dulcit-Manna aus Alkohol um und erhält 72% reinen Dulcit (1069).

Aus den übrigen Pflanzenstoffen erhält man ihn durch Auskochen, Reinigen des Saftes mit Kalk, Bleizucker etc. und Eindampfen, worauf der Dulcit krystallisirt.

Häufig zu Krusten vereinigte Prismen von 186° Schmp., welche sich sehr leicht in kochendem und in 20—25 Thln. kaltem Wasser lösen.

Dulcit ist dem Mannit sehr ähnlich und zeigt fast genau dasselbe Verhalten zu Reagentien, besonders dasselbe Verhalten gegen Jodwasserstoff, indem dasselbe β-Hexyljodür entsteht (1069, 1070). Somit besitzt Dulcit wie der Mannit eine Kette von 6 normal gelagerten Kohlenstoffatomen. Gegen Salpetersäure verhält er sich jedoch verschieden (s. u.).

Bei sehr vorsichtigem Erhitzen scheint Dulcit wie der Mannit theilweise zu sublimiren.

Bei stärkerem, allmählichem Erhitzen verliert er Wasser, und es entsteht ein Anhydrid, das Dulcitan, welches nicht krystallisirt, sich mit Wasser und Baryt oder langsam für sich in Dulcit zurückverwandelt (1071) und, wenn überhaupt, sehr geringe specifische Drehung besitzt.

Dulcit ist ebenso resistent gegen Kali, Fehling'sche Lösung u. s. w. wie Mannit.

Mit übermangansaurem Kali soll Dulcit eine inactive Glycose geben (1071a).

Salpetersäure liefert Schleimsäure (13·4 %) (1063, 1072), wodurch die Zugehörigkeit des Dulcits zur Galactose bestätigt wird, ferner Traubensäure und eine Glycose. FISCHER und TAFEL (1030a, 1073) erhielten aus der Oxydationsflüssigkeit ein den Phenylglycosazonen ähnliches Phenylosazon.

Bei gewissen Gährungen mit Kreide und weichem Käse liefert Dulcit bis 20 % Alkohol. Mit Testikelgewebe in Berührung bildet er eine Glycose (1039).

Mit Baryt liefert Dulcit

Dulcit-Baryt, $C_6H_{14}O_6 \cdot BaO + 7H_2O$, welcher über Schwefelsäure zu $C_6H_{14}O_6BaO + 3\frac{1}{2}H_2O$ wird (LAURENT).

Mit ammoniakalischem Bleiessig wird Dulcit gefällt.

Es sind verschiedene Blei- und Kupferoxydverbindungen beschrieben (1068, 1066).

Auch mit anderen Basen bildet Dulcit (Melampyrit) Verbindungen, so mit Kupferoxyd $C_6H_{14}O_6 + 3CuO + \frac{1}{2}H_2O$ (1066).

a) Ester, Hydrine und Estersäuren des Dulcites.

Mit sehr conc. Salpetersäure und Schwefelsäure entsteht Dulcit-Hexanitrat, $C_6H_8(NO_3)_6$, BÉCHAMP (1074) nannte es Trinitrodulcit.

Bei 68—72° schmelzende, verpuffende Nadeln, aus diesen entsteht freiwillig Dulcit-Tetranitrat, $C_6H_{10}O_2(NO_3)_4$.

Mit Schwefelsäure bilden sich gepaarte Säuren, wie es scheint

Dulcit-Trischwefelsäure, $C_6H_9O_3(SO_4H)_3$, welche ein Baryumsalz liefert.

Nach CLAËSSON entstehen mit Chlorsulfonsäure

Dulcitan-Schwefelsäuren (s. u.).

Beim Behandeln mit Chlor- oder Bromwasserstoff sowie mit organischen Säuren entstehen Hydrine und Ester, welche ganz analog dem Verhalten des Mannites, sich bald vom Dulcit, bald vom Dulcit minus H_2O, d. h. dem Dulcitan, ableiten, und von BERTHELOT, sowie besonders von G. BOUCHARDAT (1074a) hergestellt und untersucht sind (s. u.).

Ferner existiren Additionsprodukte (1074a).

Dulcit-Chlor-Brom- und -Jodwasserstoff, $C_6H_{14}O_6$, $HCl + 3H_2O$, $C_6H_{14}O_6$, $HBr + 3H_2O$, $C_6H_{14}O_6$, $HJ + 3H_2O$, sie sind krystallisirt und leicht zersetzlich, indem sie die Säure sehr leicht abgeben.

Dulcit-Dichlorhydrin, $C_6H_{12}O_4 \cdot Cl_2$. In Wasser unlösliche Tafeln.

Dulcit-Dibromhydrin, $C_6H_{12}O_4 \cdot Br_2$, krystallisirt.

Dulcit-Chlor-Bromhydrin, $C_6H_{12}O_4 \cdot Cl \cdot Br$.

Löst man die 3 letztgenannten Verbindungen in rauchender Salpetersäure und Schwefelsäure, so entstehen die betr. Tetra-Nitrate,

Dulcit-Dichlorhydrin-Tetranitrat, $C_6H_6Cl_2(NO_3)_4$,

Dulcit-Dibromhydrin-Tetranitrat, $C_6H_6Br_2(NO_3)_4$,

Dulcit-Chlor-Bromhydrin-Tetranitrat, $C_6H_6ClBr(NO_3)_4$, sowie weniger nitrirte Körper, alle diese Verbindungen sind krystallisirt.

Acetate.

Beim Erhitzen von Dulcit mit Essigsäure-Anhydrid, mit Acetylchlorür oder Eisessig bilden sich verschiedene Acetate resp. Chlorhydrin-Acetate.

Dulcit-Diacetat, $C_6H_{12}O_4(C_2H_3O_2)_2$. Blättchen. $(\alpha)_D + 0·8°$.

Dulcit-Pentacetat, $C_6H_9O(C_2H_3O_2)_5$. Nadeln. Schmp. 163°.

Dulcit-Hexacetat, $C_6H_8(C_2H_3O_2)_6$. Blättchen. Schmp. 171°.

Dulcit-Monochlorhydrin-Pentacetat, $C_6H_8Cl(C_2H_3O_2)_5$. Schmelzpunkt gegen 160° unter Zersetzung.

Benzoate entstehen aus Dulcit mit Benzoylchlorür.

Dulcit-Tetrabenzoat, $C_6H_{10}O_2(C_7H_5O_2)_4$. Harzartig.

Dulcit-Hexabenzoat, $C_6H_8(C_7H_5O_2)_6$, bei 147° schmelzende Krystalle.

Dulcit bildet mit Phenylcyanat (1188) Dulcitpentaphenylcarbamat, $C_6H_9O(CO_2\cdot NH\cdot C_6H_5)_5$. Schmp. 250—252°.

b) Ester, Hydrine und Estersäuren des Dulcitans.

Chlorsulfonsäure liefert

Dulcitan-Pentaschwefelsäure, $C_6H_9O\cdot(SO_4H)_5$, welche ein entsprechendes pulverförmiges Baryumsalz giebt (1075).

Ester mit Salpetersäure sowie organischen Säuren wie Buttersäure, Stearinsäure, Benzoesäure, Weinsäure sind von BERTHELOT (1076) hergestellt und beschrieben.

G. BOUCHARDAT hat folgende beschrieben:

Dulcitan-Diacetat, $C_6H_{10}O_3(C_2H_3O_2)_2$. Dicke Flüssigkeit. $(\alpha)_D = +1\cdot52°$.

Dulcitan-Tetracetat, $C_6H_8O(C_2H_3O_2)_4$, harzig. $(\alpha)_D = +6\cdot52°$.

Dulcitan-Tetrabenzoat, $C_6H_8O(C_7H_5O_2)_4$.

Von Dulcitan-Hydrinen sind folgende beschrieben:

Dulcitan-Monochlorhydrin, $C_6H_{11}O_4\cdot Cl$. Nadeln. Schmp. 90°.

Mit Salzsäure wird es zu Dulcit-Dichlorhydrin, mit Salpetersäure und Schwefelsäure zu

Dulcitan-Monochlorhydrin-Tetranitrat, $C_6H_7\cdot Cl(NO_3)_4$.

Dulcitan-Monobromhydrin, $C_6H_{11}O_4\cdot Br$, bei 143° schmelzende Nadeln (vielleicht gilt dies für das Dibromhydrin). Bildet ein Nitroprodukt.

Dulcitan-Tetrabromhydrin, $C_6H_8O\cdot Br_4$, flüssig.

Dulcitamin, $C_6H_{15}O_5N$, entsteht beim Zersetzen verschiedener Hydrine des Dulcits oder Dulcitans mit Ammoniak, besonders beim Erhitzen von Dulcitan-Monochlorhydrin mit alkoholischem Ammoniak. Starke Base, amorph.

Das salzsaure Salz bildet Nadeln, das Platinsalz ist $(C_6H_{15}O_5\cdot N\cdot HCl)_2 PtCl_4$ und bildet lange Nadeln.

3. Perseït, $C_6H_{14}O_6$.

Eine früher für Mannit gehaltene Substanz aus dem Samen von *Laurus persea*, welche neuerdings von MÜNTZ und MARCANO (1077) untersucht worden ist. Obige Samen enthalten 6—8 % Perseït.

Man erhält ihn mittelst Alkoholextraction. Es sind Nädelchen von 182·5 bis 184° Schmp., welche (Unterschied vom Dulcit, welcher gleichen Schmelzpunkt zeigt) mit Salpetersäure oxydirt keine Schleimsäure geben, sondern Oxalsäure.

Bei 250° entsteht ein dem Mannitan analoges Anhydrid.

Mit Salpetersäure und Schwefelsäure bildet sich ein explosives Trinitrat

4. Sorbit, $C_6H_{14}O_6 + \frac{1}{2}H_2O$.

Er ist von J. BOUSSINGAULT (1078) statt der Sorbose [Sorbin (pag. 69)] aus abgegohrenem und auch nicht abgegohrenem Vogelbeersaft erhalten worden, s. a. VINCENT (1078a). Sorbit bildet syrupartige Lösungen und krystallisirt langsam in Warzen und Nädelchen. Beim Erwärmen schmilzt er und entwässert sich langsam. Wasserfrei schmilzt er bei 110°.

Er ist optisch inactiv und reducirt FEHLING'sche Lösung nicht.

Mit Salpetersäure liefert er keine Schleimsäure. Mit conc. Schwefelsäure entsteht eine gepaarte Säure, welche ein lösliches Barytsalz giebt.

Beim Destilliren mit Oxalsäure entsteht ein Ameisensäure-Ester (1078a).

Digitized by Google

5. Arabit, $C_5H_{12}O_5$ (?).

Arabinose liefert nach SCHEIBLER (1079) und KILIANI (1080) mit Natrium-Amalgam einen ohne Wasser krystallisirten, dem Sorbit ähnlichen Körper von 102° Schmp.; dieser ist der der Arabinose entsprechende, je nach der Formel der Arabinose 5 resp. 6werthige Alkohol, $C_5H_{12}O_5$, oder (ältere Auffassung) $C_6H_{14}O_6$.

Arabit schmeckt süss und ist optisch inactiv, sowie inactiv gegen FEHLING'sche Lösung.

Falls man bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Arabinose die Flüssigkeit nicht von Zeit zu Zeit mit Schwefelsäure sättigt, entsteht eine »organische Säure« (1081).

VI. Anhang.*)

A. Nachtrag während der Correktur.

Acrose, $C_6H_{12}O_6$ (?) (s. pag. 25).

Ob die von E. FISCHER aus Acroleïnbromid hergestellten, Acrosen genannte Stoffe, wahre Glycosen sind oder nicht, ist zwar noch nicht ganz be-

---

*) Fortsetzung der Citate von pag. 16 d. Art. 1092) VINCENT u. DELACHANAL, Bull. soc. chim. (2) 48, pag. 113. 1093) RASCHEN, Ann. Chem. 239, pag. 229. 1094) RODER, Ann. Chem. 236, pag. 172. 1095) C. LIEBERMANN u. BERGAMI, Ber. 20, pag. 2247. 1096) V. MEYER u. E. SCHULZE, Ber. 17, pag. 1554; RISCHBIETH, Ber. 20, pag. 2673. 1097) GRIMAUX u. LEFÈVRE, Bull. soc. chim. (2) 46, pag. 250. 1098) SCHIFF, Ann. Chem. 140, pag. 123; SSOROKIN, Ber. 19, pag. 298. 1099) WISLICENUS, Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen und ihre Bestimmung in geometrisch-isomeren ungesättigten Verbindnngen. Leipzig 1887. 1100) BERTHELOT u. RECOURA, Ber. 20, Ref. pag. 445; Compt. rend. 104, pag. 1571. 1101) SCHMÖGER, Journ. f. Landwirthsch. 1880, pag. 179. 1102) MAQUENNE, Bull. soc. chim. (2) 43, pag. 530. 1103) GANS u. TOLLENS, SOHST u. TOLLENS, Tagebl. d. Naturf. Vers. Wiesbaden 1887, pag. 87; Chemiker-Zeitung 11, pag. 1178. 1104) ROTONDI u. ZECHINI, s. v. LIPPMANN in Deutsche Zuckerindust. 1887, pag. 1091. 1105) SELIWANOFF, Ber. 20, pag. 181. 1106) BEYER, Landw. Vers.-Stat. 7, pag. 355. 1107) PILLITZ, FRES. Zeitschr. f. anal. Chem. 10, pag. 456. 1108) WOLFF, Neue Zeitschr. f. Rübenzucker-Ind. 18, pag. 257. 1109) TOLLENS, Zeitschr. d. Ver. f. Rübenz.-Indust. 32, pag. 712. 1110) SCHUNK, Journ. f. pr. Chem. 66, pag. 321; s. ferner ebendas., Bd. 73, 74, 75. 1111) SCHUNK u. RÖMER, Ber. 12, pag. 2311. 1112) RENNIE, Journ. of the chem. soc. 1887, pag. 636. 1113) IHL, Chemiker-Zeit. 1885, pag. 451. 1114) HESSE, Ann. Chem. 234, pag. 245. 1115) HABERMANN u. HÖNIG, Wien. Akad. Ber. 86 (2), pag. 571; 89 (2), pag. 693. 1116) SMOLKA, Monatsh. f. Chem. 8, pag. 1. 1117) BRÜCKE, Wien. Akad. Ber. 72 (3), pag. 20. 1118) AD. MAYER, Landw. Vers.-Stat. 18, pag. 428. 1119) NIEDSCHLAG, Deutsche Zuckerindustrie 1887, pag. 159. 1120) HORSIN-DÉON, Bull. soc. chim. (2) 17, pag. 155. 1121) RISCHBIETH, Ber. 20, pag. 2673. 1122) HERMBSTÄDT, GEHLEN's Journ. f. Chem., Phys., Min. 8, pag. 589 (1809). 1123) HERZFELD u. NIEDSCHLAG, Zeitschr. d. Ver. f. Rübenz.-Ind. 37, pag. 422. 1124) DUBRUNFAUT, Compt. rend. 32, pag. 498. 1125) STAMMER, Jahresber. f. Zuckerfabr. 5, pag. 227. 1126) HERZFELD, Ann. Chem. 220, pag. 219, 220. 1127) BEIER, Jahresber. f. Zuckerfabr. 5, pag. 139. 1128) DIECK u. TOLLENS, Ann. Chem. 198, pag. 246. 1129) REINSCH, Neues Jahrb. f. Pharm. 18, pag. 337 (1862). 1130) GUNNING, Zeitschr. d. Ver. 27, pag. 895. 1131) HÖNIG u. SCHUBERT, Wien. Akad. Ber. 96 (2), pag. 685. 1132) ZULKOWSKY, Wien. Akad. Ber. 77 (2), pag. 647. 1133) WIESNER, Monatsh. f. Chem. 6, pag. 592. 1134) HÖNIG u. SCHUBERT, Wien. Akad. Ber. 96 (2), pag. 653. 1135) BURCKHARDT, Chemiker-Zeit. 1877, pag. 1158. 1136) VOIT, Zeitschr. f. Biologie 5, pag. 79; VOIT u. PETTENKOFER, Ann. Chem. Suppl. 2, pag. 373. 1137) HENNEBERG, Landw. Vers.-Stat. 20, pag. 393. 1138) B. SCHULZE, Landw. Jahrb. v. THIEL 12, pag. 56. 1139) SOXHLET, Centralbl. f. Agric.-Chem. 1881, pag. 674. 1140) MEISSL, STROHMER u. LORENZ, Zeitschr. f. Biologie 22, pag. 63.

Digitized by Google

stimmt entschieden, doch in Folge ganz neuer Publikationen (1155) sehr wahrscheinlich. Die Aehnlichkeit mit den Glycosen ist jedenfalls recht gross; besonders ist anzuführen, dass die bis jetzt freilich noch flüssig und optisch inactiv erhaltene α-Acrose ein

α-Phenylacrosazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$, von 204—205° Schmp. liefert, welches den Phenylglycosazonen zum Verwechseln ähnlich ist, nur etwas mehr prismatisch krystallisirt und optisch inactiv ist. Mit Zinkstaub und Essigsäure liefert es

α-Acrosamin, $C_6H_{13}NO_5$, welches mit Oxalsäure abgeschieden wurde. Aus demselben wird mit salpetriger Säure syrupförmige Acrose abgeschieden.

β-Phenylacrosazon, $C_{18}H_{22}N_4O_4$,

Das durch Phenylhydrazin aus dem Reactionsprodukt des Acroleinbibromids mit Baryt erhaltene rohe Osazon enthält neben der obigen α-Verbindung noch ein zweites, bei 148° schmelzendes β-Phenylacrosazon, welches durch Extraction mit Aether gewonnen wird.

Da die Acrosen wahrscheinlich den wahren Glycosen zuzurechnen sind, so sind die obigen Derivate pag. 71 einzureihen.

Isoglycosamin, $C_6H_{13}NO_5$ (s. pag. 47).

Alkalisch reagirende Base, welche dem Glycosamin aus Chitin isomer ist

---

1141) TSCHIRWINSKY, Landwirthsch. Vers.-Stat. 29, pag. 317. 1142) CHANIEWSKY, Zeitschr. f. Biologie 20, pag. 179. 1143) RUBNER, Zeitschr. f. Biologie 22, pag. 272. 1144) H. v. LIEBIG, Jahresber. f. Thier-Chem. 11, pag. 54. 1145) ERLENMEYER u. v. PLANTA-REICHENAU, s. Cit. 1138, pag. 64. 1146) MICHAUD, Bull. soc. chim. (2) 46, pag. 305. 1147) STINGL u. MORAWSKI, Monatsh. f. Chem. 7, pag. 176; 8, pag. 82; LEVALLOIS, Compt. rend. 90, pag. 1293; 93, pag. 281; MEISSL u. BÖCKER, Ber. 16, pag. 1888. 1148) ALEKHIN, Bull. soc. chim. (2) 46, pag. 824. 1149) E. FISCHER u. TAFEL, Ber. 20, pag. 2566. 1150) HOPPE-SEYLER, Ber. 4, pag. 810. 1151) v. SCHNEIDER, Ann. Chem. Pharm. 162, pag. 235. 1152) PETIT, Ber. 8, pag. 1595. 1153) VOGEL, Ber. 15, pag. 2271. 1154) BIRNBAUM, Kurzes Lehrbuch d. landw. Gewerbe. Braunschweig 1886. 1155) E. FISCHER u. TAFEL, Ber. 20, pag. 217, 2566. 1156) LEO, Chem.-Zeit. 1887, Rep. pag. 234. 1157) MUNTZ, Compt. rend. 94, pag. 454; Ber. 19, Ref. pag. 299. 1158) DUBRUNFAUT, Ann. chim. phys. (3) 18, pag. 99. 1159) KANONNIKOFF, Ber. 16, pag. 3047. 1160) GIRARD u. DE LUYNES, Compt. rend. 80, pag. 1355; CALDERON, Compt. rend. 83, pag. 393. 1261) J. SEYFFART, Neue Zeitschr. f. Rübenz.-Industrie 3, pag. 130. 1162) BEHR, Ebend. 19, pag. 173. 1163) COURTONNE, Chemiker-Zeit. 11, Rep. pag. 259; SCHEIBLER, Zeitschr. f. Chem. 1866, pag. 617; Zeitschr. d. Ver. 17, pag. 210. 1164) TOLLENS, Zeitschr. d. Ver. 32, pag. 712. 1165) FLEISCHMANN, Das Molkereiwesen. Braunschweig 1875, pag. 1059. 1166) FISCHER u. TAFEL, Ber. 20, pag. 2575. 1167) GRIESS u. HARROW, Ber. 20, pag. 2212. 1168) WOLFF, Deutsche Zuckerindustrie 1887, pag. 1413. 1169) STONE u. TOLLENS, Cit. 1103. 1170) WEHMER, Ber. 20, pag. 2614. 1171) SCHUBERT, Monatsh. f. Chem. 5, pag. 472. 1172) MÄRCKER, Handb. d. Spiritusfabrik., 4. Aufl., Berlin 1886. 1173) E. SCHULZE u. UMLAUFF, Landw. Jahrb. 5, pag. 823; SIEWERT, Jahresber. d. Agric.-Chem. 11/12, pag. 519. 1174) BOSTOCK, GEHLEN's Journ. f. Chem., Phys., Miner. 8, pag. 587 (1809). 1175) GOTTLIEB, Ann. Chem. Pharm. 75, pag. 51. 1176) HABERMANN, Ann. Chem. 172, pag. 14. 1177) IHL, Chemiker-Zeit. 1887, pag. 2, 19. 1178) FREMY, Compt. rend. 48, pag. 202; 49, pag. 561; Chem. Centralb. 1860, pag. 4. 1179) KILIANI, Ber. 20, pag. 343, 2710. 1180) SMOLKA, Monatsh. f. Chem. 6, pag. 198. 1181) LORIN, Bull. Soc. chim. (2) 48, pag. 235. 1182) MAQUENNE, Ebend. (2) 48, pag. 58, 162. 1183) RAYMAN u. KRUIS, Ebend. (2) 48, pag. 632. 1184) LÖW, Ber. 20, pag. 141, 3039. 1185) HERZIG, Ber. 20, Ref. pag. 480. 1186) DANILEWSKY, Ber. 13, pag. 2132. 1187) C. LIEBERMANN u. GIESEL, Ber. 16, pag. 934; 17, pag. 872. 1188) TESSMER, Ber. 18, pag. 971. 1189) Ders., Ber. 18, pag. 2606. 1190) HOFFMEISTER, Tagebl. d. Naturf.-Ver. Wiesbaden 1887, pag. 193: WIELER, Ebendas. 1191) DOMAC, Monatsh. f. Chem. 2, pag. 309. 1192) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (3) 47, pag. 330.

Digitized by Google

(s. Handwörterb. IV, pag. 456) und aus Phenylglycosazon durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig entsteht.

Man trägt in eine Suspension von 1 Thl. Phenylglycosazon aus Invertzucker in 6 Thln. absolutem Alkohol und 2 Thln. Wasser unterhalb 50° Zinkstaub und Essigsäure ein. Man fällt das Zink mit Schwefelwasserstoff, dampft sehr vorsichtig im Vacuum ein und erhält das essigsaure Isoglycosamin.

Die freie Base ist bis jetzt nur als Syrup erhalten, von den Salzen sind das Acetat und das Oxalat gut krystallisirt.

Acetat, $C_6H_{13}NO_5 \cdot C_2H_4O_2$, schöne, farblose Nadeln.

Oxalat, $C_6H_{13}NO_5 \cdot C_2H_2O_4$, durch absoluten Alkohol wird es aus der wässrigen Lösung gefällt.

Das Pikrat ist krystallisirt. Das schwefelsaure und salzsaure Salz, wie das Chloroplatinat sind sehr leicht löslich.

Die Lösung der Isoglycosaminsalze dreht stark links und reducirt Fehling'sche Lösung. Mit Phenylhydrazin wird Phenylglycosazon gefällt.

Mit salpetriger Säure wandelt sich das Isoglycosamin in Lävulose um; man verwendet das Oxalat und die berechnete Menge Natriumnitrit.

Da nach Fischer das Isoglycosamin aus von der Dextrose stammendem Phenylglycosazon hergestellt war, so ist auf diese Weise Dextrose in Lävulose umgewandelt.

Fischer glaubt, dass das Isoglycosamin sich von der Lävulose, das Glycosamin sich von der Dextrose ableiten.

B. Tabelle der Quantitäten verschiedener Zuckerarten, welche nach Soxhlet 1 Cbcm. alkalischer Metallsalzlösungen entsprechen, wenn sie in 1proc. Lösung und die betr. Metallsalzlösungen unverdünnt angewandt werden.

1 Cbcm. Fehling'sche Lösung entspricht:

4·753	Milligrm.	Dextrose
5·144	„	Lävulose
4·941	„	Invertzucker
5·110	„	Galactose
6·757	„	Milchzucker
7·780	„	Maltose.

1 Cbcm. Knapp'sche Lösung entspricht:

2·010	Milligrm.	Dextrose
1·970	„	Lävulose
1·990	„	Invertzucker
2·420	„	Galactose
3·100	„	Milchzucker
2·230	„	Veränderter Milchzucker
3·150	„	Maltose.

1 Cbcm. Sachsse'sche Lösung entspricht:

3·305	Milligrm.	Dextrose
2·225	„	Lävulose
2·660	„	Invertzucker
4·420	„	Galactose
4·660	„	Milchzucker
3·880	„	Veränderter Milchzucker
5·060	„	Maltose.

Digitized by Google

C. Tabelle der bis jetzt bestimmten Schmelzpunkte der Phenylhydrazinverbindungen der Zuckerarten und ähnlicher Stoffe (näheres siehe bei den betr. Stoffen).

a) Phenylglycosazone, $C_{18}H_{22}N_4O_4$.

	Schmelzpunkte	Einzelne Angaben über Löslichkeiten
Dextrose	204—205°	
Lävulose (Mannitose)	204—205°	
Galactose	193—194° (182°)	
Sorbin	162—164°	In heissem Alkohol leichter löslich als die Isomeren.
Holzzucker . . .	160°	
α-Acrose	204—205°	
β-Acrose	148°	In Aether leichter löslich als α-Acrose.

b) Osazone anderer Zusammensetzung.

		Schmelzpunkte
Formose	$C_{18}H_{22}N_4O_3$	122—123°
Isodulcit	$C_{18}H_{22}N_4O_3$	180°
	($C_{30}H_{32}N_4O_7$	171°)
Arabinose	$C_{17}H_{20}N_4O_3$	157—158°
Erythrose	$C_{16}H_{18}N_4O_2$	166—167°
Glycerose	$C_{15}H_{16}N_4O$	131°
Milchzucker	$C_{24}H_{32}N_4O_9$	200°
(Anhydrid	$C_{24}H_{30}N_4O_8$	223—224°)
Maltose	$C_{24}H_{30}N_4O_8$	190—191° (206°)

c) Farblose Hydrazinverbindungen.

		Schmelzpunkte	
Dextrose	$C_{12}H_{18}N_2O_5$	144—145°	
Galactose	$C_{12}H_{18}N_2O_5$	158°	
Isomannitose	$C_{12}H_{18}N_2O_5$	188°	(1030a, 1103)
Isodulcit	$C_{12}H_{18}N_2O_4$	159°	
Milchzucker	$C_{18}H_{22}N_2O_{10}$		

Substanzen mit sechs Atomen Kohlenstoff, welche den Kohlenhydraten nahe stehen und meist mit Hilfe jener erhalten werden, welche aber nicht wie jene ganz indifferent sind, sondern entweder direkt Säuren sind oder nach Aufnahme von Wasser zu den Säuren gehören.

A. Saccharine.*)

Lactone von 5werthigen, 1basischen Säuren.

Mit dem Namen Saccharine und Saccharinsäuren bezeichnet man Körper von der Zusammensetzung der Kohlenhydrate, welche aus den Glycosen

*) [Pseudosaccharin. 1) FAHLBERG u. REMSEN, Ber. 12, 469; FAHLBERG u. LIST, Ber. 20, pag. 1596, wo mehr amerikanische Citate; Patent von FAHLBERG u. LIST, Ber. 19, pag. 374, 471.] Saccharine. 2) PELIGOT, Compt. rend. 89, pag. 918; 90, pag. 1141; Ber. 13, pag. 196, 1364. 3) SCHEIBLER, Ber. 13, pag. 2212; CUISINIER, Bull. Soc. chim. (2) 38, pag. 513. 4) KILIANI, Ber. 15, pag 2954; Ann. Chem. 218, pag. 361. 5) v. LIPPMANN, Ber. 13, pag. 1826. 6) DES CLOISEAUX, Bull. soc. chim. (2) 35, pag. 439. 7) BERTHELOT, Ber. 13, pag. 198. 8) KILIANI, Ber. 15, pag. 701. 9) SCHEIBLER, Ber. 16, pag. 3011. 10) Ders., Ber. 13, pag. 2216; LIEBERMANN u. SCHEIBLER,

durch Einwirkung von Basen entstehen. Es bilden sich unter diesen Bedingungen Salze der Saccharinsäuren, $C_6H_{11}O_6M$, und beim Entfernen des Metalles und

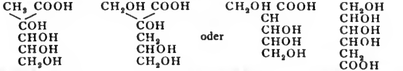
Ber. 16, pag. 1821. 11) KILIANI, Ann. Chem. 218, pag. 361. 12) HERRMANN u. TOLLENS, Ber. 18, pag. 1333. 13) TESSMER, Ber. 18, pag. 2607. 14) SCHEIBLER, Ber. 13, pag. 2217. 15) CUISINER, Moniteur scientif. Quesneville (3) 12, pag. 520, s. Cit. 3. 16) KILIANI, Ber. 16, pag. 2605; 18, pag. 631. 17) WEHMER u. TOLLENS, Ber. 19, pag. 707 18) WEHMER, Dissert. Göttingen 1886, pag. 24. 19) DUBRUNFAUT, Monit. scientif. 1882, pag. 520, citirt nach KILIANI, Ber. 18, pag. 631. 20) KILIANI, Ber. 16, pag. 2625; 18, pag. 644, 1555. — Glyconsäuren. 21) WISLICENUS, Ueber die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen und ihre Bestimmung in geometrisch isomeren ungesättigten Verbindungen. Leipzig 1887. 22) HLASIWETZ u. HABERMANN, Ann. Chem. 155, pag. 123. 23) HABERMANN, Ann. Chem. 162, pag. 297. 24) Ders., Ann. Chem. 172, pag. 11. 25) KILIANI, Ann. Chem. 205, pag. 182. 26) CHITTENDEN, Ann. Chem. 172, pag. 206. 27) HÖNIG, Ber. 14, Ref. pag. 998; Monatsh. f. Chem. 1, pag. 48; Wien. Akad. Ber. 78, 2. Abth., pag. 704; 80, 2. Abth., pag. 1047. 28) VOLPERT, Ber. 19, pag. 2621. 29) FUDAKOWSKI, Ber. 9, pag. 42. 30) GRIESSHAMMER, Arch. d. Pharm. (3) 15, pag. 193. 31) HERZFELD, Ann. Chem. 220, pag. 335. 32) BOUTROUX, Compt. rend. 86, pag. 605; 91, pag. 236. 33) KILIANI, Ber. 14, pag. 2529; Ann. Chem. 205, pag. 185. 34) KILIANI u. KLEEMANN, Ber. 17, pag. 143, 1296. 35) FITTIG, Ann. Chem. 159, pag. 111. 36) HLASIWETZ, Ann. Chem. 158, pag. 253. 37) BARTH u. HLASIWETZ, Ann. Chem. 122, pag. 196. 38) KILIANI, Ber. 13, pag. 2307. 39) Ders., Ber. 18, pag. 1552. 40) BAUER, Journ. f. pr. Chem. 30, pag. 367; Ber. 18, Ref. pag. 114. 41) KILIANI, Ber. 14, pag. 2529. 42) Ders., Ber. 14, pag. 651. 43) KILIANI, Ber. 19, pag. 3033; 20, pag. 339. 44) GORUP-BESANEZ, Ann. Chem. 118, pag. 257. 45) BAUER, Journ. f. pr. Chem. 30, pag. 367; 34, pag. 46; Ber. 18, Ref. pag. 114; 19, Ref. pag. 603. 46) KILIANI, Ber. 19, pag. 3029. 47) Ders., Ber. 20, pag. 346. — Zuckersäuren. 48) SCHEELE, Opuscula chem. et phys. Leipzig 1798, pag. 203. 49) GUÉRIN-VARRY, a) Ann. Chem. 8, pag. 24; b) Ann. chim. phys. (2) 49, pag. 280; c) Ann. chim. phys. (2) 52, pag. 318; d) Ann. chim. phys. (2) 65, pag. 332. 50) HEINTZ, POGG. Ann. 61, pag. 315; 105, pag. 235; Ann. Chem. 51, pag. 183; POGG. Ann. 111, pag. 165, 291. 51) SOHST u. TOLLENS, Chem. Zeit. 11, pag. 99; Tagebl. d. Nat. Vers. Wiesbaden 1887, pag. 87. SOHST, Dissert. Göttingen 1887. 52) KILIANI, Ann. Chem. 205, pag. 172. 53) LIEBIG, Ann. Chem. 113, pag. 1, 3. 54) REICHARDT, s. v. LIPPMANN, Zuckerarten, pag. 188. 55) KILIANI, Ann. Chem. 205, pag. 162. 56) GANS u. TOLLENS, Pers. Mittheilung. 57) HÖNIG, Wien. Akad. Ber., 2. Abth., pag. 704. 57a) SIEWERT, Jahresber. f. Chem. 1859, pag. 549; Zeitschr. f. d. ges. Naturw. v. GIEBEL u. HEINTZ 14, pag. 337. 58) HERZFELD, Ann. Chem. 220, pag. 358. 59) ERDMANN, Ann. Chem. 21, pag. 1. 60) HERZFELD, Ann. Chem. 220, pag. 355; CARLET, Compt. rend. 53, pag. 343; Zeitschr. f. Chem. 1862, pag. 80. 61) KILIANI, Ber. 14, pag. 2529. 62) DE LA MOTTE, Ber. 12, pag. 1573. 62a) HORNEMANN, Journ. f. pr. Chem. 89, pag. 305. 63) BELL, Ber. 12, pag. 1271. 64) HEINTZ, a) POGG. Ann. 105, pag. 211; b) ebend. 106, pag. 93; 111, pag. 173. 65) BELL, Ber. 10, pag. 1962. 66) LIEBIG, Ann. Chem. 113, pag. 1; HESS, Ann. Chem. 26, pag. 1; 30, pag. 302; THAULOW, Ann. Chem. 27, pag. 113; HEINTZ, POGG. Ann. 111, pag. 165, 291. 67) BALTZER, Ann. Chem. 149, pag. 241. 68) KLEIN, Bull. soc. chim. (2) 41, pag. 20. 69) HEINTZ, POGG. Ann. 106, pag. 93. 70) SCHEELE, Opuscula chemica et physica, Leipzig 1789, pag. 111. 71) FOURCROY in LAUGIER, Ann. Chimie (1) 72, pag. 87. 72) KENT u. TOLLENS, Ann. Chem. 227, pag. 222; KENT, Dissert., Göttingen 1884. 73) GUCKELBERGER, Ann. Chem. 64, pag. 348, Anm. 74) LIMPRICHT u. ROHDE, Ann. Chem. 165, pag. 253. 75) HEINZELMANN, Ann. Chem. 193, pag. 184; SEELIG, Ber. 12, pag. 1081; KLINCKHARDT, Journ. f. pr. Chem. (2) 25, pag. 41. 76) MILLON, Compt. rend. 19, pag. 271. 77) CRUM-BROWN, Ann. Chem. 125, pag. 20, s. a. HEINZELMANN, Cit. 75. 78) PAAL u. TAFEL, Ber. 18, pag. 456. 79) WICHELHAUS, Ann. Chem. 135, pag. 250. 80) LIÈS-BODARD, Ann. Chem, 100, pag. 325. 81) BODE, Ann. Chem. 132, pag. 95. 82) LIMPRICHT, Ann. Chem. 165, pag. 253. 83) Ders., Ann. Chem. 165, pag. 263. 84) ADOR, Ber. 4, pag. 627. 85) MEILLY u. LIEBERMANN, Ber. 6, pag. 246. 86) HAGEN, POGG. Ann. 71, pag. 531. 87) HESS sowie THAULOW, Cit. 66. 88) GMELIN-KRAUT, Handbuch 5, pag. 877. 89) SCHMIDT u. COBENZL, Ber. 12,

Eindampfen krystallisiren die Saccharine, $C_6H_{10}O_5$. Die Saccharine sind die Anhydride oder genauer die Lactone der Saccharinsäuren. [Es ist selbstverständlich, dass diese eigentlichen Saccharine mit dem als Versüssungsstoff benutzten sogen. Saccharin oder Pseudo-Saccharin (1) von REMSEN, FAHLBERG, LIST gar keinen Zusammenhang haben; letzteres ist Anhydro-Ortho Sulfaminbenzoesäure, Benzoesäure-Sulfonsäure-Amid oder Benzoesäuresulfinid, $C_6H_4\begin{matrix}<CO>\\<SO_2>\end{matrix}NH$].

Die Constitution der Saccharinsäuren ist besonders durch KILIANI's Forschungen ziemlich genau bekannt geworden, indem es gelungen ist, diese Stoffe in Substanzen aus der Fettsäurereihe überzuführen, deren Constitution bekannt ist.

Die Saccharinsäuren sind zugleich 4werthige Alkohole und einbasische Säuren, haben also die Formeln $C_5H_7(OH)_4COOH$. Die 6 Kohlenstoffatome sind im Metasaccharin normal gelagert, im Saccharin z. B. und im Isosaccharin dagegen ist ein Kohlenstoffatom in α-Stellung der normalen Kette C_5 eingefügt.

Grosse Wahrscheinlichkeit haben folgende Structurformeln:



Saccharinsäure p. exc. — Isosaccharinsäure — Metasaccharinsäure

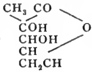
---

pag. 600. 90) LICHTENSTEIN, Ber. 14, pag. 2094. 91) SCHWANERT, Ann. Chem. 116, pag. 257. 92) GOLDSCHMIDT, Zeitschr. f. Chem. 1867, pag. 280. 93) TROMMSDORFF, TROMMSDORFF's Journ. der Pharm. 17, pag. 59 (1808); TROMMSDORFF's neues Journ. der Pharm. 7, pag. 3 (1823). 94) BELL, Ber. 10, pag. 1861. 95) KÖTTNICK, s. LICHTENSTEIN, Ber. 10, pag. 933. 96) MALAGUTI, Ann. chim. phys. (2) 63, pag. 86. 97) WERIGO, Ann. Chem. 129, pag. 195. 98) JOHNSON, Journ. f. pr. Chem. 64, pag. 157. 99) MALAGUTI, Compt. rend. 22, pag. 854. 100) MALAGUTI, Ann. chim. phys. (2) 60, pag. 197; LAUGIER, Ann. chim. (1) 72, pag. 92. 101) TIEMANN u. HAARMANN, Ber. 17, pag. 246; 19, pag. 1257. 102) KILIANI, Ber. 20, pag. 339. 103) HABERMANN, Ber. 13, pag. 1362; Wien. Akad. Ber. 80, pag. 735. 104) PRZYBYTEK, Ber. 14, pag. 2072. — Glycuronsäure. 105) BAEYER, Ann. Chem. 155, pag. 264. 106) HAAS, MALY's Jahresber. f. Thierchemie 6, pag. 146; GALIPPE, Ebend. 10, pag. 219. 107) FLÜCKIGER, Zeitschr. f. phys. Chem. 9, pag. 353. 108) THIERFELDER, Zeitschr. f. phys. Chem. 10, pag. 163. 109) v. MERING, Ueber Diabetes mellitus, Verhandl. d. 6. Congresses f. innere Medicin zu Wiesbaden 1887. 110) SPIEGEL, Ber. 15, pag. 1964. 111) KÜLZ, Zeitschr. f. Biologie 23, pag. 476. 112) THIERFELDER, Unters. über die Glycuronsäure, Strassburg 1887, Zeitschr. f. phys. Chem. 11, pag. 388. 113) v. MERING, Ber. 15, pag. 1019. 114) SCHMIEDEBERG u. H. MEYER, Zeitschr. f. phys. Chem. 3, pag. 422. 115) GROTH u. GRÜNLING, Ber. 15, pag. 1966. 116) KÜLZ, Zeitschr. f. Biologie 23, pag. 476. 117) THIERFELDER, Ber. 19, pag. 3148. 118) v. MERING u. MUSCULUS, Ber. 8, pag. 640, 662. 119) E. KÜLZ, PFLÜGER's Arch. f. Physiol. 28, pag. 506. 120) R. KÜLZ, PFLÜGER's Arch. f. Physiol. 30, pag. 221. 121) FLÜCKIGER, Cit. 107, pag. 347. 122) THIERFELDER u. v. MERING, Zeitschr. f. phys. Chem. 9, pag. 511. 123) WIEDEMANN, Arch. f. exp. Pathol. u. Pharmakol. 6, pag. 230, citirt nach Cit. 114. 124) JAFFÉ, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, pag. 47. 125) KOSSEL, Zeitschr. f. phys. Chem. 4, pag. 296. 126) FLÜCKIGER, Zeitschr. f. phys. Chem. 9, pag. 323. 127) SUNDVIK, Ber. 19, Ref. pag. 762. 128) KÜLZ, Jahresber. f. Thierchem. 12, pag. 90. 129) PELLACANI, Jahresber. f. Thierchem. 14, pag. 240; Ber. 17, pag. 179. 130) KÜLZ sowie HOPPE-SEYLER, Zeitschr. f. phys. Chem. 7, pag. 426. 131) KÜLZ, Zeitschr. f. Biologie 23, pag. 479.

Digitized by Google

oder ähnliche, doch ist hierbei zu bedenken, dass sowohl die Stellung des Carboxyles als auch diejenige der H_2-Gruppe nicht genau bestimmt ist.

Die Sacharine sind die Lactone der Saccharinsäuren, das Saccharin p. exc. möchte z. B.



sein, da man γ-Structur des Lactons vermuthen muss.

1. Saccharin p. exc. $C_6H_{10}O_5$ **und Saccharinsäure p. exc.** $C_6H_{12}O_6$.

Das Saccharin wurde von Peligot (2) aus den Produkten der Einwirkung von Kalk auf Dextrose und Lävulose hergestellt und untersucht und von Scheibler (3), Liebermann und Kiliani (4) weiter bearbeitet. Scheibler stellte die Formel des Saccharins fest und wies nach, dass zuerst saccharinsaures Calcium entsteht, woraus beim Abscheiden des Kalkes Saccharin sich bildet, worauf Kiliani die nähere Structur nachwies, v. Lippmann (5) fand Saccharin in den Produkten der Osmose von Rübenmelasse, welche bekanntlich von Zuckersaft stammt, welcher mit Kalk vorher behandelt wird.

Nach Peligot und Scheibler kocht man Lösungen von Dextrose, Lävulose oder Invertzucker mit Kalk, bis die Masse braun und ganz trübe geworden ist, filtrirt, entfernt den noch vorhandenen Kalk mit Kohlensäure und Oxalsäure und dampft ein, worauf nach Tagen oder Wochen das Saccharin krystallisirt.

Kiliani löst je 1 Kilo invertirten Rohzucker in 9 Litern Wasser, setzt 100 Grm Kalkhydrat und nach 14 Tagen noch 400 Grm. Kalkhydrat zu, und lässt unter häufigem Umschütteln gegen 2 Monat stehen, worauf die Verarbeitung wie oben geschieht, man soll ca. 100 Grm. Saccharin erhalten.

Das bei der Einwirkung sich bildende Calciumsalz der Saccharinsäure ist wegen seiner gummiartigen Beschaffenheit aus der Rohflüssigkeit nicht zu gewinnen.

Das Saccharin bildet grosse, rhombische Prismen (6) von 160—161° Schmp. Es ist in der Hitze etwas flüchtig (7). 1 Thl. Saccharin löst sich in $7\frac{3}{4}$ Thln. Wasser und viel reichlicher in heissem Wasser. Die Lösungen sind stark rechtsdrehend, $(\alpha)_D = 93{\cdot}5-93{\cdot}8°$. Aus den wässrigen Lösungen lässt es sich durch Aether ausschütteln (8). Es schmeckt nicht süss (Lippmann) und ist der Gährung unfähig. Beim Behandeln mit Natriumamalgam nimmt Saccharin Wasserstoff auf (9). Fehling'sche Lösung wird nicht reducirt.

Gegen Oxydationsmittel, z. B. Salpetersäure, ist Saccharin beständiger als die Glycosearten, so dass man nach Peligot und v. Lippmann beigemengte Glycosen mit Salpetersäure zerstören kann.

Mit Silberoxyd (8) sowie mit übermangansaurem Kalium entsteht ausser Kohlensäure, Ameisensäure, Glycolsäure etc. auch Essigsäure, wodurch nach Kiliani die Gegenwart einer Methylgruppe im Saccharin bewiesen ist.

Mit Salpetersäure entsteht Saccharon (s. u.).

Saccharin liefert nach Liebermann und Scheibler (10), sowie Kiliani (11) mit Jodwasserstoff am Rückflusskühler α-Methyl-Valerolacton (von Scheibler einmal Saccharon genannt), und dieses mit Jodwasserstoff bei 200° α-Methyl-Valeriansäure (Methylpropylessigsäure).

Saccharin liefert nach Herrmann und Tollens (12) mit Salzsäure keine Lävulinsäure, mit Kali geschmolzen giebt es Milchsäure, mit Jod und Natron wenig Jodoform.

Digitized by Google

Mit Phenylcyanat liefert es bei 165°

Saccharin-Tetra-Phenylcarbamat, $C_6H_6O(CO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)_4$ oder $C_6H_7O_2(CO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)_3 + C_6H_5 \cdot NCO$ (13). Bei 230—240° schmelzende Krystalle, welche sich beim Erhitzen mit Baryt zerlegen.

Ein Saccharin-Acetat erhielt SCHEIBLER (14) als dickflüssiges Oel.

Saccharin giebt mit Basen als solchen keine Verbindungen, wohl aber Salze der Saccharinsäure (s. u.), mit ammoniakalischem Bleiessig wird es gefällt (2).

Saccharin liefert mit Alkalien und alkalischen Erden, ja theilweise mit Wasser allein, beim Stehen oder Sieden Saccharinsäure, indem die Lactonbindung gelöst wird.

Saccharinsäure, $C_6H_{12}O_6$, ist in freiem Zustande nicht zu gewinnen, weil sie nur in Salzen oder in Lösungen existirt, beim Abdampfen verliert sie Wasser, und es krystallisirt Saccharin.

Saccharinsaures Kalium, $C_6H_{11}O_6K$. Grosse, monokline Tafeln.

Saccharinsaures Natrium, amorph, linksdrehend, $(\alpha)_D = -17.2°$ (3).

Saccharinsaures Calcium, $(C_6H_{11}O_6)_2Ca$. Gummiartig, spröde, $(\alpha)_D = -5.7°$.

Saccharinsaures Zink, $(C_6H_{11}O_6)_2Zn$. Amorph.

Saccharinsaures Kupfer, $(C_6H_{11}O_6)_2Cu + 4H_2O$. Krystalle, bei 120° werden sie wasserfrei.

Mit Salpetersäure längere Zeit gelinde erwärmt, giebt Saccharin grosse Krystalle von

Saccharon, $C_6H_8O_6 + H_2O$ (4). Linksdrehend, $(\alpha)_D = -6.1°$, einbasische Lactonsäure. Die getrocknete Substanz schmilzt bei 145—156° unter Zersetzung.

Saccharon-Natrium, $C_6H_7O_6Na$.

Farblose Krystalle, es krystallisirt auch mit Wasser als $C_6H_7O_6Na + H_2O$.

Saccharon-Ammonium, $C_6H_7O_6 \cdot NH_4$. Krystalle.

Saccharon-Kupfer, amorph.

Saccharonlösungen werden nicht durch Silbernitrat, wohl aber durch Bleiessig gefällt.

Mit Alkalien und Erden oder auch Carbonaten geht Saccharon in Saccharonsäure, $C_6H_{10}O_7$, über.

Diese giebt mit Silberoxyd noch Essigsäure und ist CH_3 COOH, also eine

COH
CHOH
CHOH
COOH

zweibasische, fünfwerthige Säure.

Saccharonsaures Natrium, $C_6H_8O_7Na_2$. Schwierig krystallisirbar.

Saccharonsaures Ammonium, $C_6H_8O_7(NH_4)_2$, krystallisirbar.

Saccharonsaures Calcium, $O_6H_8O_7Ca$, amorph, leicht löslich.

Saccharonsaures Silber, $C_6H_8O_7Ag_2$, Niederschlag aus anderen Salzen mit Silbernitrat.

Saccharonsaures Kupfer und Blei sind amorph, ersteres löslich, letzteres als Niederschlag mit Bleisalzen zu gewinnen.

Saccharon liefert mit Jodwasserstoff die Säuren $C_6H_8O_4$ und $C_6H_{10}O_4$, letztere ist (α)-Methyl-Glutarsäure.

Digitized by Google

2. Isosaccharin, $C_6H_{10}O_5$.

Maltosaccharin. *Acide maltique* (s. u.).

Von CUISINIER (15) aus Malzsyrup und Milchzucker und von KILIANI (16) aus Milchzucker durch Einwirkung von Kalk hergestellt.

Galactose giebt kein Isosaccharin (15).

Nach KILIANI's, von WEHMER und TOLLENS (18) bestätigtem Verfahren löst man 1 Kilo Milchzucker in 9 Litern Wasser, setzt 450 Grm. Kalkhydrat zu und lässt das Gemisch 6 Wochen unter Umschütteln stehen; die abgehobene braunrothe Flüssigkeit giebt nach dem Sättigen mit Kohlensäure oder Oxalsäure, Filtriren und Eindampfen auf ca. 2 Liter pulverförmiges, isosaccharinsaures Calcium (150—180 Grm.), welches abfiltrirt, gewaschen und mit Oxalsäure vom Kalk befreit, nach dem Eindunsten eine schöne, strahlige Krystallisation von Isosaccharin liefert, welches sich leicht reinigen lässt.

Isosaccharin löst sich leicht in Wasser, Methyl- und Aethylalkohol, Glycerin, ja etwas in Aether.

Es dreht rechts, $(\alpha)_D = 61{\cdot}6—61{\cdot}9°$ (17) 63° (15).

Wie das Saccharin, ist es gegen FEHLING'sche Lösung, sowie gegen Hefe unempfindlich.

Bei 92° (18), 95° (15) schmilzt es, bei stärkerem Erhitzen ist es etwas flüchtig.

Salzsäure ist ohne Einwirkung und giebt keine Lävulinsäure (17, 18).

Silberoxyd liefert nach KILIANI keine Spur Essigsäure.

Salpetersäure giebt Dioxypropenyltricarbonsäure, $C_6H_8O_8$ oder vielmehr deren Lactonsäure, $C_6H_6O_7$, welche ein amorphes, schwer lösliches Calciumsalz, $(C_6H_7O_8)_2Ca$, ferner Salze von ähnlichen Eigenschaften mit Baryum, Strontium, Blei liefert, und welche mit Jodwasserstoff unter Kohlensäureentwicklung in Glutarsäure, $C_5H_6O_4$, übergeführt wird.

Beim Behandeln mit Jodwasserstoff giebt Isosaccharin (wie das Saccharin) flüssiges, bei 205° siedendes α-Methyl-Valerolacton, $C_6H_{10}O_2$, und α-Methyl-Valeriansäure (Methyl-Propylessigsäure), $C_6H_{12}O_2$, ferner entsteht ein bei 137° schmelzendes Lacton, $C_6H_{10}O_3$, welches mit Basen Salze einer Säure, $C_6H_{12}O_3$, liefert, und ein anderer krystallisirter Körper.

Mit Phenylcyanat entsteht nach TESSMER (13)

Isosaccharin-Tetra-Phenylcarbamat, $C_6H_6O(CO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)_4$, bei 181° schmelzendes Pulver, welches dem bezw. Saccharinderivat entspricht.

Isosaccharin giebt mit Kalk behandelt pulverförmiges

Isosaccharinsaures Calcium $(C_6H_{11}O_6)_2Ca$ (18), (nach CUISINIER $C_{12}H_{20}O_{10}CaO + H_2O$), welches sich in 100—123 Thln. Wasser löst (s. o.). Dieses Salz ist von DUBRUNFAUT (19) schon erhalten und als Salz einer *acide maltique* beschrieben worden.

Isosaccharinsaures Natrium dreht links.

3. Metasaccharin, $C_6H_{10}O_5$.

Wird aus der bei der Isosaccharindarstellung mittelst Milchzucker und Kalk vom isosaccharinsauren Calcium abfiltrirten Lösung nach KILIANI (20) gewonnen, wenn diese monatelang stehen bleibt. (In Versuchen von WEHMER und TOLLENS hat sich nichts abgeschieden). Es scheidet sich dann in welligen Massen metasaccharinsaures Calcium ab, welches sich aus heissem Wasser umkrystallisiren läst und mit Oxalsäure zersetzt ein Filtrat giebt, aus welchem Metasaccharin krystallisirt.

In Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer lösliche Krystalle von 141 bis 142° Schmp.

Metasaccharin ist linksdrehend, $(\alpha)_D = -48 \cdot 4$ in ca. 7proc. Lösung.

Metasaccharin reagirt neutral, bildet aber mit Basen gleichfalls neutrale Salze der Metasaccharinsäure.

Mit Salpetersäure bildet Metasaccharin nach KILIANI die zweibasische normale Trioxyadipinsäure, $C_6H_{10}O_7$, welche schön krystallisirte Salze liefert.

Mit Jodwasserstoff entsteht normales Caprolacton, $C_6H_{10}O_2$, und normale Capronsäure.

Mit Phenylcyanat entsteht

Metasaccharin-Tetraphenylcarbamat, $C_6H_6O(CO_2 \cdot NH \cdot C_6H_5)_4$, amorphes, bei 210° schmelzendes Pulver (13).

Metasaccharinsaures Calcium, $(C_6H_{11}O_6)_2Ca + 2H_2O$.

Metasaccharinsaures Kupfer, $(C_6H_{11}O_6)_2Cu + 2H_2O$, Warzen, welche sich aus der grünen Lösung von kohlensaurem Kupfer in Metasaccharinauflösung abscheiden.

Metasaccharinsaures Blei, krystallisirender Syrup.

B. Säuren nebst deren Lactonen.

Von den Glycosen leiten sich verschiedene Säuren ab, welche sämmtlich reicher an Sauerstoff als jene sind und welche durch Oxydation aus den Glycosen entstehen.

Bei gelinder Oxydation (meist mit Brom und Silberoxyd) entstehen die einbasische Glyconsäure und ihre Isomeren, bei stärkerer Oxydation (mit Salpetersäure) entstehen die 2basische Zuckersäure und ihre Isomeren, z. B.

$C_6H_{12}O_6$	$C_6H_{12}O_7$	$C_6H_{10}O_8$
Dextrose	Glyconsäure	Zuckersäure

und analog existirt die Reihe Galactose, Galactonsäure, Schleimsäure.

Nimmt man in der Dextrose eine Aldehydgruppe COH an, so ist diese in der Glyconsäure zu COOH oxydirt, und wenn noch eine andere CH_2OH-Gruppe der Dextrose, resp. Glyconsäure zu COOH oxydirt wird, so entsteht die zweibasische Zuckersäure.

Ausser den Glyconsäuren und Zuckersäuren existirt die Glycuronsäure, $C_6H_{10}O_7$, welche in der Mitte zwischen obigen beiden Säuren steht und durch Oxydation in Zuckersäure übergeht. Sie ist künstlich noch nicht mit Sicherheit aus Dextrose erhalten, entsteht jedoch wahrscheinlich im Organismus in Folge von Oxydationsvorgängen.

Sie ist als Glyconsäure zu betrachten, deren CH_2OH-Gruppe in COH übergegangen ist, d. h. als Halbaldehyd der Zuckersäure, wenn man ihr nicht eine Formel beilegen will, welche der von TOLLENS für die Glycosen vorgeschlagenen analog ist.

Glyconsäure	Glycuronsäure			Zuckersäure
CH_2OH	COH		CHOH	COOH
CHOH	CHOH		CHOH	CHOH
CHOH	CHOH	O	CHOH	CHOH
CHOH	CHOH		CHOH	CHOH
CHOH	CHOH		CHOH	CHOH
COOH	COOH		CO	COOH

Wie von den Glycosen sind auch von den Glycon- und Zuckersäuren mehrere Isomere bekannt, denen man sämmtlich die obige Struktur beilegen muss, da

Digitized by Google

sie normale Kohlenstofflagerung besitzen, da sie Wasserstoff und Sauerstoff nicht gut anders als in obigen Formeln enthalten können, und ferner, da sie nicht mehr isomere, sondern identische Produkte liefern, sobald man durch Entziehung von Wasser oder Kohlensäure oder durch Einwirkung von Phosphorchlorid u. s. w. Derivate aus ihnen herstellt.

Worauf diese Isomerien beruhen, ist unbekannt. Die Ursache scheint nicht analog der bei Trauben- und Weinsäuren in Frage kommenden zu sein, denn anscheinend sind die bekannten Zuckersäuren nicht höher als $C_6H_{10}O_8$ konstituirt, also ist Polymerie anscheinend ausgeschlossen.

Wahrscheinlich beruht die Isomerie auf verschiedener Anordnung der Einzelatome an die Kohlenstoffatome, wie sie VAN T'HOFF und LEBEL, sowie neuerdings WISLICENUS (21) zur Erklärung verschiedener Isomerien annehmen (s. pag. 20).

Durch verschiedenseitige Anordnung der Carboxylgruppen der Zuckersäuren wird man nach WISLICENUS z. B. erklären können, dass Schleimsäure nicht geneigt ist, ein Anhydrid zu bilden, während Zuckersäure sehr leicht in eine Lactonsäure übergeht.

a) sechswerthige, einbasische Säuren, $C_6H_{12}O_7$ und deren Lactone, $C_6H_{10}O_6$, Glyconsäure und Isomere.

1. Glyconsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Gluconsäure, Dextronsäure, Glycogensäure (s. auch Mannitsäure, pag. 182).

Von HLASIWETZ und HABERMANN (22) aus Dextrose durch Einwirkung von Chlor und nachher Silberoxyd hergestellt. Man behandelt verdünnte Dextroselösungen 8—10 Tage lang mit Chlorgas, leitet dann Luft durch und trägt bis zur Neutralität Silberoxyd ein, filtrirt, behandelt mit Schwefelwasserstoff, sättigt mit Calciumcarbonat und dampft ein.

Aus dem Calciumsalze stellt man das Bleisalz und aus letzterem die freie Säure her.

Aus Dextrin (23) und aus Stärke (24), sowie Paramylum stellte HABERMANN auf analoge Weise jedoch durch Einwirkung von Brom eine krystallisirte Säure her, welche er als Dextronsäure beschrieb, und welche nach HERZFELD (31) nicht verschieden von Glyconsäure ist.

GRIESSHAMMER (30) stellte aus Rohrzucker mit Brom Glyconsäure her, welche er als Zinksalz durch Zusatz von kohlensaurem Zink und Alkohol gewann, entweder direkt oder nach vorhergehender Entfernung des Bromwasserstoffs durch Bleioxyd. Die so erhaltene Säure scheint reiner als die von HLASIWETZ und HABERMANN hergestellte gewesen zu sein.

KILIANI (25) wandte zuerst 25 Grm. Dextrose, 175 Cbcm. Wasser, 67 Grm. Brom an, später jedoch gleiche Theile Dextrose und Brom. Nach dem Verschwinden des flüssigen Broms wird unter Durchleiten von Kohlensäure schwach auf dem Wasserbade erwärmt, dann in sehr gelinder Wärme mit Silberoxyd und Schwefelwasserstoff und endlich mit kohlensaurem Kalk behandelt. Die Lösung giebt beim Eindampfen glyconsaures Calcium.

FUDAKOWSKI (29) erhielt nicht ganz reine Glyconsäure aus Lactoglycose (Dextrose), welche aus Milchzucker abgeschieden war.

Durch eine grössere Arbeit zeigte HERZFELD (31), dass die aus Dextrin, Maltose, Dextrose hergestellten Säuren identisch sind, und zwar gleichgiltig, ob man Brom oder Chlor angewandt hatte.

Digitized by Google

Boutroux (32) erhielt Glyconsäure aus Dextrose bei der Oxydationsgährung mittelst *Mycoderma aceti*.

Chittenden erhielt aus Glycogen (26) eine Glycogensäure, welche mit Glyconsäure identisch sein wird, wenigstens sind die Unterschiede sehr gering.

Als Paraglyconsäure beschreibt Hönig (27) eine wie die Glyconsäure zusammengesetzte Säure, welche durch Behandeln von Glyconsäure mit Salpetersäure von 1·3 spec. Gew. in der Kälte entsteht uud sich durch leichte Krystallisation der Alkali- und Ammoniumsalze unterscheiden soll. Vielleicht entsteht noch eine andere isomere Säure hierbei.

Nach Volpert (28) ist die Paraglyconsäure mit der gewöhnlichen Glyconsäure identisch, indem letztere ebenfalls aus verdünntem Alkohol krystallisirte Salze des Kalium und Ammonium liefert.

Die freie Glyconsäure wird aus dem Bleisalze mit Schwefelwasserstoff erhalten, sie ist ein allmählich Krystalle liefernder Syrup, welcher in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwerer löslich ist und welcher beim Stehen z. Thl. in das Lacton oder Anhydrid übergeht (34).

Sie ist rechtsdrehend, Salze derselben mit der äquivalenten Menge Schwefelsäure versetzt zeigten $(\alpha)_D = 4{\cdot}8—5{\cdot}8°$ in gegen 2proc. Lösung (31).

Glyconsäure und glyconsaure Salze sind, entgegengesetzt manchen früheren Angaben, indifferent gegen Fehling'sche Lösung (33).

Silberoxyd oxydirt nach Kiliani Glyconsäure zu Glycolsäure.

Salpetersäure oxydirt zu Zuckersäure, Kassonsäure [einer amorphen Säure, $C_6H_6O_7$, welche amorphe Salze liefert (s. Rohrzucker)], Weinsäure, Traubensäure, Oxalsäure (27).

Brom liefert Bromessigsäure, Oxalsäure, Bromoform (23).

Natriumamalgam ist ohne Einfluss (Herzfeld gegen v. Wachtel).

Jodwasserstoff und Phosphor bilden nach Kiliani und Kleemann (34) normales Caprolacton und normale Capronsäure, wodurch wieder bewiesen ist, dass in der Glyconsäure und somit auch der Dextrose normale Kohlenstoffstruktur vorhanden ist.

Glyconsäure ist eine einbasische Säure [Fittig (35)], sie liefert jedoch als mehratomige Säure auch sogen. basische Salze mit 2 Metallwerthen (36).

Die Alkalisalze krystallisiren schwer aus Wasser, leichter aus verdünntem Alkohol.

Das Kaliumsalz bildet Nadeln, $C_6H_{11}O_7K + 3H_2O$ (30), das Ammoniumsalz Blätter.

Ein basisches, Nadeln bildendes Salz beschreibt Griesshammer.

Das neutrale Calciumsalz ist nach Griesshammer $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 2H_2O$, ebenso nach Habermann (23), nach Herzfeld (31) und Volpert (28) ist es nach 14tägigem Trocknen über Schwefelsäure $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + H_2O$, nach Kiliani ganz oder fast wasserfrei, Chittenden erhielt aus Glycogen ebenfalls wasserfreies Salz. 100 Thle. Wasser lösen bei 15° 3·3—3·7 Thle. glyconsaures Calcium.

Das Baryumsalz ist nach Herzfeld und Kiliani $(C_6H_{11}O_7)_2Ba + 3H_2O$, nach Habermann $(C_6H_{11}O_7)_2Ba + 4H_2O$.

Bei langem Liegen über Chlorcalcium verliert es Wasser. Griesshammer fand $(C_6H_{11}O_7)_2Ba + 2H_2O$. Ueber Krystallform s. Lüdecke (31).

Von Hlasiwetz (36) sind zersetzliche basische Salze, $C_6H_8O_7Ca$ und $C_6H_8O_7 \cdot Ba$, hergestellt worden [s. a. Chittenden (26)], Herzfeld (31) erhielt $C_6H_8O_7Ba + H_2O$.

Das Silbersalz, $C_6H_{11}O_7 \cdot Ag$, ist ein Niederschlag aus alkoholischer Lösung (30).

Bleisalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Pb$, Alkohol schlägt es aus einer Lösung von Bleicarbonat in Glyconsäure nieder (30).

Bleiessig fällt aus glyconsaurem Calcium basisches $C_6H_8O_7 \cdot Pb_2$ (Hlasiwetz und Habermann. Chittenden).

Cadmiumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Cd$, ist amorph und wird durch Alkohol aus der wässrigen Lösung gefällt (22).

Mangansalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Mn$ (Chittenden). Mikroskopische Nädelchen.

Kobaltsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Co$, amorph. Krystallisirt in Nädelchen, welche bei 100° getrocknet 1 Mol. H_2O enthalten.

Zinksalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Zn + 5H_2O$. In Wasser löslich, durch Alkohol fällbar (30).

Glyconsäure-Aethylester (22) ist aus der Verbindung desselben mit Chlorcalcium mittelst schwefelsaurem Natrium, Extrahiren mit Alkohol und Aether in wawellitartigen Nadeln erhalten (Hlasiwetz und Habermann). Eine Verbindung desselben mit Chlorcalcium, $2C_6H_{11}O_7 \cdot C_2H_5 + CaCl_2$, entsteht beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Lösung von glyconsaurem Calcium.

Mit Acetylchlorid behandelt nimmt der Ester 5 Acetylgruppen auf zu $C_6H_6O_2 \cdot C_2H_5 \cdot (C_2H_3O_2)_5$. In Aether und Alkohol leicht lösliche Krystallbüschel von 103·5° Schmp.

Die Structur der Glyconsäure wird die unten folgende sein, von welcher sich, falls man γ-Lagerung annimmt, diejenige des Lactons wie folgt ableitet.

Glyconsäure	Glyconsäure-Lacton
CH_2OH	CH_2OH
CHOH	CHOH
CHOH	CH —┐
CHOH	CHOH │ O
CHOH	CHOH │
COOH	CO —┘

2. Galactonsäure, $C_6H_{12}O_7$, und ihr Lacton, $C_6H_{10}O_6$.

Lactonsäure. Isodiglycoläthylensäure.

Die der Glyconsäure entsprechende Säure, welche aus Milchzucker, Gummi arabicum, Galactose auf analoge Weise wie jene aus Dextrose mittelst Brom und Silberoxyd gewonnen wird.

Barth und Hlasiwetz (37) stellten sie zuerst dar und gewannen aus dem Cadmiumsalz die freie Säure in Krystallnadeln, $(C_6H_{12}O_7)_2 + H_2O$, welche bei 100° Wasser verlieren und zu $C_6H_{10}O_6$, d. h. dem Lacton der Galactonsäure werden. Sie nannten die Säure Isodiglycoläthylensäure.

Nach Kiliani (38) lässt man 1 Thl. Milchzucker, 7—8 Thle. Wasser, 2 Thle. Brom unter Umschütteln 24 Stunden stehen, erwärmt dann schwach auf dem Wasserbade, und behandelt nach dem Wiedererkalten mit Silberoxyd. Noch besser invertirt man zuerst den Milchzucker durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure (39). Schliesslich stellt man durch Kochen des entsilberten Filtrates mit kohlensaurem Cadmium das Cadmiumsalz her. 100 Grm. Milchzucker liefern 50 Grm. galactonsaures Cadmium.

Galactose geht nahezu quantitativ in Galactonsäure über.

Nach Kiliani (39) sind die zuerst erhaltenen Krystalle die freie Galacton-

Digitized by Google

säure, $C_6H_{12}O_7$, welche bei 95—100° in das gummiartige, kaum mehr saure Lacton, $C_6H_{10}O_6$, übergeht.

Galactonsäure ist auch von BAUER (40) hergestellt worden.

Galactonsäure ist indifferent gegen FEHLING'sche Lösung (41).

Silberoxyd oxydirt sie zu Glycolsäure, doch etwas schwieriger als Glyconsäure.

Salpetersäure liefert neben anderen Stoffen Schleimsäure.

Jodwasserstoff wandelt sie in normales Caprolacton um (39).

Phosphorchlorid wirkt auf das Calciumsalz stark ein.

Die Galactonsäure ist rechtsdrehend, sie giebt mit ammoniakalischem Bleiessig einen Niederschlag.

Kaliumsalz; weingeistige Lösungen der Säure und von Kali geben einen klebenden Niederschlag.

Natriumsalz, $C_6H_{11}O_7 \cdot Na + 2H_2O$. Büschel von kleinen Nadeln.

Ammoniumsalz, $C_6H_{11}O_7 \cdot NH_4$. Grosse, helle Krystalle, welche sich bei 106° gelb färben.

Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 5H_2O$. Glänzende Krystalle, welche bei 100° zu $(C_6H_{11}O_7)_2Ca + H_2O$, bei 140° zu $(C_6H_9O_6)_2Ca$ werden (37), indem sie sich gelb färben und zersetzen (42).

Auch ein Salz mit $2\frac{1}{2}H_2O$ scheint zu existiren.

Cadmiumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + 4H_2O$ und $(C_6H_{11}O_7)_2Cd + H_2O$.

Ersteres krystallisirt beim Verdunsten in der Kälte in büscheligen Nadeln, letzteres beim Erkalten warmer concentrirter Lösungen in Nadeln. Bei 140° bleibt $(C_6H_9O_6)_2Cd$ oder eine etwas wasserärmere Substanz.

Bleisalz, $(C_6H_{10}O_7)_2Pb_2 + 3PbO$. Basisches, mit ammoniakalischem Bleiessig erhaltenes Salz.

Kupfer- und Silbersalz sind amorph, letzteres kann aus concentrirten Lösungen als zersetzliche Gallerte gefällt werden.

3. Arabinosecarbonsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Eine von KILIANI (43) aus Arabinose und Blausäure hergestellte, der Glyconsäure isomere Säure.

Gleiche Theile Arabinose und Wasser werden mit 1 Mol. Blausäure in 60 bis 70proc. Lösung versetzt. Nach 8 Tagen scheidet sich das Amid der Arabinosecarbonsäure in Nädelchen ab, dies liefert beim Kochen mit Barytwasser das Baryumsalz der Arabinosecarbonsäure, woraus die freie Säure, resp. ihr Lacton, hergestellt wird. Man kann auch das Amid mit Salzsäure zersetzen.

Aus der Lösung der freien Säure krystallisirt

Arabinosecarbonsäure-Lacton, $C_6H_{10}O_6$.

In Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliche Nadeln, welche bei 145—150° erweichen. Linksdrehend, $(\alpha)_D = -54{\cdot}8°$ in nahe 10proc. Lösung.

Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$, amorph, gelatinirt leicht.

Baryumsalz ist amorph.

Jodwasserstoff wandelt Arabinosecarbonsäure in normales Caprolacton um, daneben entsteht etwas normale Capronsäure.

Salpetersäure oxydirt zu einer der Zuckersäure isomeren Säure, der Metazuckersäure (s. d.), welche unter Verlust von $2H_2O$ als Doppel-Lacton, $C_6H_6O_6$, krystallisirt (s. u.).

Arabinosecarbonsäure-Amid, $C_6H_{11}O_6 \cdot NH_2$. Nädelchen, leicht in warmem Wasser, schwer in Alkohol und Aether löslich.

Bei 130° tritt Gelbfärbung, bei 160° Zersetzung ein. Alkalien sowie Salzsäure spalten das Amid beim Erhitzen in Arabinosecarbonsäure und Ammoniak.

Die Bildung der Arabinosecarbonsäure, $C_6H_{12}O_7$, ist nur mit der Formel $C_5H_{10}O_5$ der Arabinose vereinbar.

4. Mannitsäure, $C_6H_{12}O_7$.

Eine von GORUP-BESANEZ (44) aus Mannit durch Oxydation mit Platinmohr neben Mannitose (s. Lävulose) erhaltene, unkrystallisirbare Säure, welche der Glyconsäure jedenfalls nahe steht.

Man verreibt 20—30 Grm. Mannit mit dem doppelten Gewicht Platinmohr, befeuchtet mit Wasser und lässt unter Feuchthaltung 3 Wochen stehen, zieht dann mit Wasser aus, fällt mit Bleiessig aus und zersetzt die Fällung mit Schwefelwasserstoff.

Freie Mannitsäure ist gummiartig, zersetzt Carbonate, fällt Bleiessig, überschüssiges Barytwasser, ammoniakalische Kupferlösung; sie reducirt Silberlösung und alkalische Kupferlösung bei gelindem Erwärmen.

Die Salze sind wie diejenigen der Glyconsäure nach $C_6H_{11}O_7 \cdot R$ zusammengesetzt, aber amorph oder höchstens körnig mikrokrystallinisch.

Calciumsalz, $(C_6H_{11}O_7)_2 \cdot Ca$. Durch Kochen mit kohlensaurem Calcium und Fällen mit Weingeist zu erhalten. Weisses, erdiges Pulver.

Bleisalze. $(C_6H_{11}O_7)_2Pb$ ist durch Kochen von Mannitsäure mit Bleioxyd und Filtriren der heissen Flüssigkeit zu erhalten. Stets bilden sich auch harzige, basische Salze.

Silbersalz, $C_6H_{11}O_7 \cdot Ag$. Wird aus neutralen Salzen mit Silbernitrat käsig niedergeschlagen und muss schnell gewaschen und getrocknet werden.

Kupfersalze.

$(C_6H_{11}O_7)_2Cu$ entsteht schwierig aus Mannitsäure mit kohlensaurem Kupferoxyd. Auch Salze anderer Zusammensetzung existiren. Salze anderer Metalle konnten nicht gewonnen werden.

Anhang zu den Glyconsäuren.

Arabonsäure, $C_5H_{10}O_6$.

Beim Behandeln von Arabinose mit Wasser, dem doppelten Gewicht Brom und Silberoxyd erhielt BAUER (45) — analog der Bildung von Glyconsäure und Galactonsäure aus Dextrose und Galactose — die Arabonsäure, für welche er in den Salzen die Formel $C_6H_{12}O_7$ und in freiem Zustande die Lactonformel $C_6H_{10}O_6$ fand. BAUER benutzte das krystallisirbare Bleisalz zur Isolirung und untersuchte nachher das Cadmiumsalz und Calciumsalz.

KILIANI (46) stellte die Arabonsäure auf ähnliche Weise her, fand jedoch, dass sie nicht $C_6H_{12}O_7$ oder $C_6H_{10}O_6$, sondern $C_5H_{10}O_6$, und das Lacton wahrscheinlich $C_5H_8O_5$ ist und schloss hieraus weiter auf die Zusammensetzung der Arabinose (s. d.).

Die Arabonsäure ist hiernach eine Tetrahydroxyvaleriansäure.

Die Arabonsäure, resp. Lösung ihres Lactones, ist ohne Wirkung auf FEHLING'sche Lösung.

Baryumsalz, $(C_5H_9O_6)_2Ba$. Aus Arabonsäure und kohlensaurem Baryum. Strahlige Krystallmasse oder mikroskopische, längliche Tafeln.

Calciumsalz, $(C_6H_9O_6)_2Ca + 5H_2O$ [$(C_6H_{11}O_7)_2Ca + 4H_2O$, BAUER].

Strontiumsalz, $C_6H_9O_6)_2Sr + 5H_2O$. Aus Prismen bestehende, glänzende Krusten (47).

b) **6werthige, zweibasische Säuren** der Formel $C_6H_{10}O_8$ nebst deren **Lactonen** $C_6H_8O_7$ **und** $C_6H_6O_6$, **Zuckersäure und Isomere.**

1. **Zuckersäure,** $C_6H_{10}O_8$, **und Zuckerlactonsäure,** $C_6H_8O_7$.

Acidum saccharicum, DÖBEREINER (50c). Verlassene Namen sind Hydroxalsäure (GUÉRIN-VARRY) Metaweinsäure (ERDMANN).

Schon von SCHEELE (48) als Syrup aus verschiedenen Stoffen mit Salpetersäure hergestellt, wurde die Zuckersäure von ihm und von Verschiedenen längere Zeit für Apfelsäure gehalten, bis DÖBEREINER [s. ERDMANN (59)], GUÉRIN-VARRY (49) u. A. ihre Verschiedenheit nachwiesen. Später haben ERDMANN (59) (welcher sie für Metaweinsäure hielt), HESS, LIEBIG, THAULOW (66) und besonders HEINTZ (50) die Zuckersäure untersucht, und ganz kürzlich ist sie von SOHST und TOLLENS (51) als Lactonsäure krystallisirt erhalten.

Von der isomeren Schleimsäure unterscheidet die Zuckersäure sich besonders durch ihre ausserordentliche Löslichkeit in Wasser und ihre Fähigkeit, eine Lactonsäure zu geben, während ihre Zersetzungsprodukte dieselben sind, welche auch Schleimsäure liefert.

Man gewinnt die Zuckersäure durch Oxydation vieler Kohlenhydrate und besonders sämmtlicher, von denen bekannt ist, dass sie bei der Hydrolyse Dextrose geben, so aus Dextrose (52), aus Stärke (49, 51), Rohrzucker, Milchzucker (53) (neben Schleimsäure), ferner aus Gummiarabicum (49b) und Pararabin (54). Die Bildung der Zuckersäure ist wahrscheinlich die Anzeige der Gegenwart von Dextrosegruppen in dem betreffenden Kohlenhydrat, denn weder Lävulose (55), noch Sorbose (wahrscheinlich), noch Galactose geben beim Behandeln mit Salpetersäure Zuckersäure (56).

Ferner entsteht Zuckersäure aus Glyconsäure mit Salpetersäure (57), und sie ist Nebenprodukt beim Behandeln von Dextrose und Maltose mit Brom (s. Glyconsäure) (58).

Zur Darstellung wurde früher meist Rohrzucker benutzt, wozu von SCHEELE, THOMMSDORFF und besonders HEINTZ (50) detaillirte Vorschriften gegeben sind.

Der nach dem Abdampfen von Zucker mit Salpetersäure bleibende, etwas Oxalsäure u. s. w. enthaltende Syrup wird mit Kali neutralisirt und mit Essigsäure im Ueberschuss versetzt, worauf nach kürzerer oder längerer Zeit das saure zuckersaure Kalium auskrystallisirt, welches zur Herstellung weiterer Derivate dient. Die Mutterlauge des sauren zuckersauren Kaliums hält Cassonsäure, $C_5H_6O_7$, welche (wahrscheinlich noch zuckerhaltig) von SIEWERT abgeschieden wurde (57a).

Nach SOHST und TOLLENS (51) benutzt man statt des Rohrzuckers besser Stärke, welche hydrolytisch nur Dextrose liefert und folglich keine Nebenprodukte aus anderen Glycosen giebt.

100 Grm. Stärke, 100 Grm. Wasser, 500 Cbcm. Salpetersäure von 1·15 spec. Gew. werden auf dem Wasserbade zuletzt bei 60—70° zum Syrup abgedampft, dann mit gleichem Volum Wasser verdünnt, mit trockenem kohlensaurem Kalium gesättigt und mit Essigsäure stark angesäuert. Das bald abgeschiedene saure zuckersaure Kalium wird nach einigen Stunden abgesogen und auf porösem Porcellan von

Mutterlauge befreit und ist nach einigem Umkrystallisiren und Entfärben mit Thierkohle rein. 100 Grm. Stärke liefern 18—20 Grm. trockenes Salz.

Aus dem Kaliumsaccharat stellt man durch Doppelzersetzung ein unlösliches Salz und hieraus die freie Säure her. HEINTZ u. A. benutzten das Blei-, Baryum-, Cadmiumsalz; nach SOHST und TOLLENS ist es am besten, das Silbersalz herzustellen, und dies mit Salzsäure zu zerlegen. Man fällt hierzu die mit Ammoniak neutralisirte Lösung des sauren zuckersauren Kaliums mit Silbernitrat, wäscht den körnig gewordenen Niederschlag aus, zerlegt ihn mit nicht überschüssiger Chlorwasserstoffsäure, filtrirt, dampft ein und lässt an der Luft stehen.

Aus den Syrupen der freien Zuckersäure hat HEINTZ nie Krystalle erhalten, GUERIN-VARRY (49c) und ERDMANN (59) haben Krystalle gesehen, deren Natur nicht entschieden wurde, SOHST und TOLLENS (51) dagegen erhielten allmählich einige Krystalle, welche beim Einbringen in neuen Syrup stets rasche Krystallisation veranlassen. Die so erhaltenen Krystalle sind jedoch nicht die Säure $C_6H_{10}O_8$ sondern die Lactonsäure $C_6H_8O_7$.

Saccharo-Lactonsäure, $C_6H_8O_7$.

Unter dem Mikroskop dreieckige, oder Trapezformen zeigende Krystalle, welche luftbeständig sind, aber sich sehr leicht in Wasser zum Syrup lösen und langsam wieder auskrystallisiren. Impfen einer Spur der Substanz erleichtert das Krystallisiren. Schmp. 130°.

Rechtsdrehend (60), $(\alpha)_D$ ist zuerst $+ 37{\cdot}9°$ und vermindert sich sehr langsam auf $+ 22{\cdot}5°$. Löst man das saure zuckersaure Ammonium mit der entsprechenden Menge Salzsäure, so ist $(\alpha)_D$ zuerst $= + 8—9°$ und nach einigen Wochen ebenfalls $= + 22{\cdot}5°$ (51). Hieraus kann man schliessen, dass die Zuckersäure in Lösung weder $C_6H_{10}O_8$ noch $C_6H_8O_7$ ist, sondern beides enthält (51).

Gegen FEHLING'sche Lösung ist die Säure indifferent (61), alkalische Silberlösung und Goldlösung werden bei gelindem Erwärmen reducirt.

Beim Erhitzen wird Zuckerlactonsäure zersetzt, es entweicht Kohlensäure und bildet sich ein Brenzschleimsäure und Isobrenzschleimsäure haltendes Destillat.

Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 150° werden Kohlensäure und Wasser abgespalten, und es entstehen Dehydroschleimsäure und Brenzschleimsäure (Furfurandi- und -monocarbonsäure) nebst Diphenylenoxyd, folglich dieselben Stoffe, welche aus Schleimsäure bei gleicher Behandlung gebildet werden (51) (s. pag. 188).

Ueber beim Erhitzen mit Schwefelsäure entstehende Stoffe s. HEINTZ (64).

Salpetersäure liefert nach HORNEMANN (62a) Traubensäure und Weinsäure, ferner Cassonsäure.

Jodwasserstoff und rother Phosphor bilden bei 140—150° Adipinsäure (62).

Phosphorchlorid und saures zuckersaures Kalium bilden nach BELL (63) und DE LA MOTTE (62) Chlormuconsäurechlorid und Chlormuconsäure, welche identisch mit den aus Schleimsäure erhaltenen gleichnamigen Produkten sind (s. d.).

Die Zuckerlactonsäure ist beim Titriren in der Kälte einbasisch, geht jedoch beim Erwärmen mit Basen sofort in die zweibasische Zuckersäure über (51).

Salze der Lactonsäure sind nicht bekannt.

Salze der Zuckersäure [s. bes. HEINTZ (64) und ferner SOHST und TOLLENS (51)].

Kaliumsalze, saures zuckersaures Kalium, $C_6H_9O_8K$.

In Wasser (89 Thle. von 7°) schwer löslich, leicht krystallisirend. Glänzende Nadeln. Beim Erwärmen geht ohne tiefere Zersetzung kein Wasser fort (51). Beim Glühen schwillt es stark auf.

Neutrales zuckersaures Kalium, $C_6H_8O_8K_2$. Krystallisirt, leicht löslich. Essigsäure fällt das saure Salz.

Natriumsalze, $C_6H_9O_8 \cdot Na$ und $C_6H_8O_8 \cdot Na_2$. Schwer krystallisirbar, sehr leicht löslich.

Ammoniumsalze, $C_6H_9O_8 \cdot NH_4$ (51, 58). Vierseitige Säulen, dem analogen Kaliumsalz ähnlich, ein wenig leichter löslich.

Das neutrale Salz, $C_6H_8O_8(NH_4)_2$, ist gummiartig. Beim Erwärmen auf 136—160° destillirt Pyrrol ab (65).

Baryumsalze.

Das saure Salz ist gummiartig.

Neutrales Salz, $C_6H_8O_8Ba$.

Aus neutraler Lösung durch Chlorbaryum in der Kälte erhalten ist es wie die meisten schwer löslichen Salze der Zuckersäure erst flockig und käsig, dann pulverig, und aus dem Waschwasser scheiden sich Krystalle ab. Diese Krystalle, sowie heiss gefälltes, krystallinisches Salz sind wasserfrei, das pulverige hält dagegen $2\frac{1}{2}$ (vielleicht 3) Mol. Wasser (51).

Strontiumsalze ähnlich den Bariumsalzen, $2C_6H_8O_8 \cdot Sr + 3H_2O$.

Calciumsalz. Durch Chlorcalcium wird $C_6H_8O_8 \cdot Ca + H_2O$ gefällt (58), dies wird bald krystallinisch. Frisch gefällt löst es sich in Essigsäure.

Das saure Salz ist leicht löslich.

Magnesiumsalz, $C_6H_8O_8 \cdot Mg + 3H_2O$. Aus Zuckerlactonsäure und Magnesia erhalten; mikroskopische Prismen (50, 51).

Bleisalze.

Beim Mischen von mit Essigsäure angesäuerten Lösungen von saurem zuckersaurem Kalium und Bleizucker fällt das neutrale Salz $C_6H_8O_8 \cdot Pb$ (HEINTZ).

Erwärmt man mit Bleiessig in neutraler Lösung oder arbeitet man unter veränderten Umständen, z. B. mit salpetersaurem Blei, so erhält man Salze verschiedener Zusammensetzung und verunreinigt mit überschüssiger Base oder mit anderen Stoffen, z. B. Essigsäure, Salpetersäure und Alkali [s. über die früher stattgefundenen grossen Discussionen (66)].

Mit Chlorblei bildet es ein Doppelsalz, $C_6H_8PbO_8 + PbCl_2$ (64b).

Cadmiumsalz, $C_6H_8O_8 \cdot Cd$. Durch doppelte Zersetzung aus mit Ammoniak neutralisirtem saurem Kaliumsalz und Cadmiumchlorid erhalten, ist es erst käsig, dann fällt es krystallinisch zusammen. Ein Cadmium-Kaliumsalz ist syrupförmig (67).

Silbersalz, $C_6H_8O_8 \cdot Ag_2$. Beim Eingiessen von neutralisirtem Zuckersäuresalz in Silbernitrat erhalten. Beim allmählichen Zusetzen von Silbernitrat zu der mit Ammoniak neutralisirten Lösung des sauren Kaliumsalzes, löst sich der Niederschlag erst wieder auf, dann fällt das Salz und wird bald krystallinisch, pulverig (51).

Kupfersalz. Das neutrale Salz scheint löslich zu sein.

Quecksilberoxydsalz. Schwer löslicher Niederschlag.

Wismuthoxydsalz. $C_6H_4O_8 \cdot Bi_2 + 2H_2O$. Schwer von constanter Zusammensetzung zu erhalten. Flocken.

Mit Antimonoxyd giebt saures zuckersaures Kalium dem Brechweinstein analoge Verbindungen (68).

Zinksalz, $C_6H_8O_8Zn$ [Thaulow (66)] und $C_6H_8O_8Zn + H_2O$ (50) oder $2C_6H_8O_8Zn + H_2O$ [Hess (66)], vielleicht auch $C_6H_8O_8Zn + 3H_2O$ (49c). Krystallinisch.

Eisenoxydul- und Oxydsalz (50). Ersteres ist gummiartig, letzteres lässt leicht ein basisches Salz ausfallen. Sie entstehen beim Lösen von resp. Eisen oder Eisenoxyd in der Säure.

Chromoxydsalz, rhombische Säulen.

Zuckersäure-Aethylester (64), $C_6H_8O_8(C_2H_5)_2$. Beim Behandeln von zuckersaurem Kalium oder Calcium mit Alkohol und Salzsäure entsteht er, lässt sich jedoch nicht abscheiden. In der Flüssigkeit entsteht aber auf Zusatz von Chlorcalcium eine Verbindung, $2[C_6H_8O_8(C_2H_5)_2] + CaCl_2$, in leicht löslichen Nadeln, welche abgepresst mit schwefelsaurem Natrium versetzt, nach Entfernung des Gypses und nach dem Eindunsten den reinen Ester mit Alkohol und Aether gewinnen lassen. Strahlige, in Wasser lösliche Krystalle.

Zuckersäure-Aethylester-Tetracetat, $C_6H_4O_4(C_2H_5)_2(C_2H_3O_2)_4$, entsteht aus der obigen Chlorcalciumverbindung mit Acetylchlorür. Krystallinisch, bei 61° schmelzend (67).

Ein anhydrisches Diacetat der Zuckersäure, $C_6H_4O_4(C_2H_3O_2)_2$, wird in sehr feinen Nadeln aus Zuckersäure-Aethylester mit Acetylchlorür gewonnen (67).

Zuckersaures Aethylamin, $C_6H_8O_8(NH_3 \cdot C_2H_5)_2$, Syrup. Beim Erhitzen giebt es Aethyl-Pyrrol (65).

Zuckersäure-Amid. Saccharamid (69), $C_6H_8O_6(NH_2)_2$. Aus dem in Aether und Alkohol gelösten Aethylester mit Ammoniak gefällt und aus Wasser umkrystallisirt bildet es Blättchen oder Säulchen.

2. Schleimsäure, $C_6H_{10}O_8$.

Milchzuckersäure *(Acidum galactosaccharinum) Acidum mucicum.* Schon 1780 von Scheele (70) aus dem Milchzucker durch Oxydation mit Salpetersäure erhaltene Säure. Diese ist seit jener Zeit aus vielen anderen Materialien hergestellt worden, so aus schleimigen Stoffen, wie Gummi arabicum, verschiedenen Pectinstoffen, Pflanzenschleim, und Fourcroy (71) gab ihr daher den Namen *Acide muqueux*, ferner ist sie aus Raffinose, Melitose, Dulcit hergestellt, somit aus den Materialien, welche bei der Hydrolyse Galactose liefern oder welche mit letzterer zusammenhängen, und in der That giebt Galactose beim Behandeln mit Salpetersäure über 75% ihres Gewichtes an Schleimsäure. Aus der aus Milchzucker gewonnenen Galactonsäure entsteht durch weitere Oxydation Schleimsäure, so dass die der Reihe Dextrose, Glyconsäure, Zuckersäure entsprechende Serie

Galactose, Galactonsäure, Schleimsäure erscheint.

Zur Herstellung wird allgemein der Milchzucker benutzt. Sehr verschiedene Ausbeuten sind je nach der Operationsweise erhalten worden. Schwanert (91) erhielt 30—33% [s. die verschiedensten Citate (72)]. Die beste Weise des Oxydirens ist nach Kent und Tollens (72) folgende: 100 Grm. grob gepulverter Milchzucker, 1200 Cbcm. Salpetersäure von 1·15 spec. Gew. werden in einer Schale auf dem Wasserbade unter Umrühren so lange erhitzt, bis das Volum auf ca. 200 Cbcm. reducirt und die Masse dicklich geworden ist. Man zer-

rührt mit Wasser, filtrirt nach einigen Tagen die Schleimsäure ab, kocht und wäscht sie mit Wasser aus. Man erhält 38—40 Grm. Schleimsäure, also halb so viel, wie aus Galactose. Ausbeuten von 50—60 Grm. Schleimsäure, welche von anderer Seite (73) angegeben sind, wurden nie erhalten.

Die Schleimsäure ist ein mikrokrystallisirtes, in 300 Thln. Wasser bei 14° C., in 80 Thln. heissem Wasser [60 Thln. kochendem Wasser (70)], in Alkohol und Aether kaum, in verdünnten Alkalien und verdünntem Ammoniak sowie in Borsäurelösung (68) leichter lösliches Pulver.

Sie schmilzt bei mässig raschem Erwärmen bei gegen 213° (72), indem sie sich zersetzt.

Sie ist optisch inactiv und inactiv gegen Fehling'sche Lösung.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt liefert sie nach Scheele, Schwanert (91), Limpricht (74) und vielen Anderen unter Verkohlung neben Wasser, Kohlensäure, Kohlenoxyd u. s. w. Brenzschleimsäure (s. Handwörterb. IV, pag. 224) und wahrscheinlich Furfuran, ferner Isobrenzschleimsäure.

$$\underset{\text{Schleimsäure}}{C_6H_{10}O_8} = \underset{\text{Brenzschleimsäure.}}{C_5H_4O_3} + CO_2 + 3H_2O$$

Bei möglichst gelindem Erhitzen entsteht auch Dehydroschleimsäure (Furfurandicarbonsäure) [Klinckhardt (75)].

Kocht man Schleimsäure mit Wasser und dampft diese Lösung ein, so bleibt Paraschleimsäure zurück (s. u.).

Beim Erhitzen mit Wasser auf 180° wird Schleimsäure unter Kohlensäureentwicklung theilweise zersetzt, wahrscheinlich zu Brenzschleimsäure, Furfuran u. s. w. (72).

Beim Erhitzen mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure auf höhere Temperatur entstehen unter Abspaltung von Wasser und Kohlensäure Dehydroschleimsäure (Furfurandicarbonsäure), Brenzschleimsäure (Furfuranmonocarbonsäure), ferner etwas Diphenylenoxyd (75).

$$\underset{\text{Schleimsäure}}{C_6H_{10}O_8} = \underset{\text{Dehydroschleimsäure.}}{C_6H_4O_5} + 3H_2O$$

Salpetersäure oxydirt langsam zu Traubensäure und Oxalsäure [Carlet (60)], s. a. Hornemann (62a) und Heintz (50).

Braunstein und Schwefelsäure liefern Ameisensäure,

Jodsäure liefert Kohlensäure (76) und Wasser.

Jodwasserstoff reducirt Schleimsäure beim langen Erhitzen auf 140° zu Adipinsäure (77).

Mit ihrem doppelten Gewicht Schwefelbaryum in zugeschmolzenen Röhren auf 200—210° erhitzt liefert Schleimsäure, α-Thiophencarbonsäure und vielleicht Thiophendicarbonsäure (78).

Phosphorchlorid wirkt auf Schleimsäure ein und bildet Produkte mit 6 Atomen Kohlenstoff, deren Namen z. Thl. die Bezeichnung »Mucon« erhalten, und welche von den z. Thl. »Muco« in der Bezeichnung enthaltenden Derivaten der Brenzschleimsäure mit nur 4 Kohlenstoffatomen streng geschieden werden müssen (s. Handwörterb. IV, pag. 225); sie enthalten mehr Wasserstoff (oder weniger Sauerstoff) als die Furfurandicarbonsäure.

Zuerst entsteht nach Wichelhaus (79)

Chlormuconsäurechlorid, $C_6H_2Cl_2O_2 \cdot Cl_2$. Grosse, quadratische Krystalle, welche mit Wasser die entsprechende Säure, mit Alkohol den Ester, mit Ammoniak das Amid liefern.

Chlormuconsäure, $C_6H_4Cl_2O_4$. Entsteht nach LIES-BODARD (80), BODE (81) und LIMPRICHT (82) mit DELBRÜCK u. A. beim Erhitzen von Schleimsäure mit Phosphorchlorid auf 120°, Zerlegen des Chlorides mit Wasser und Reinigen durch Auflösen in Soda und Fällen mit Chlorwasserstoff.

Lange, weisse Nadeln, welche schwer in kaltem Wasser, in 19 Thln. kochendem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich sind und sich beim Erwärmen z. gr. Thl. zersetzen. Nach DE LA MOTTE (62) hält sie $2H_2O$, welche bei 100° fortgehen.

Mit Alkohol und Salzsäure entsteht ein bei 93—96° schmelzender Aethylester (63).

Mit Wasser und Natriumamalgam, mit Zink und Salzsäure oder mit Zink allein entsteht eine chlorfreie Säure, welche LIES-BODARD und BODE Muconsäure nannten, welche aber nach LIMPRICHT besser Hydromuconsäure genannt wird.

Hydromuconsäure, $C_6H_8O_4$. Schöne, weisse Prismen, welche bei 195° schmelzen und sich schwer in kaltem Wasser lösen. Zweibasische Säure, deren Salze kaum krystallisiren.

Der Ester riecht nach Pfeffermünze und ist flüssig (83).

Bei energischem Behandeln mit Natriumamalgam giebt sie Adipinsäure $C_6H_{10}O_4$.

Mit Brom entstehen je nach der Art der Einwirkung verschiedene Produkte, welche sich von der Adipinsäure ableiten und daneben solche, welche HBr weniger enthalten.

Dibrom-Adipinsäure, $C_6H_8Br_2O_4$. Entsteht bei Einwirkung von Brom auf in Eisessig gelöste Hydromuconsäure.

Bei 190° schmelzende Krystalle, welche mit Natriumamalgam Hydromuconsäure regeneriren und mit Silberoxyd Muconsäure, $C_6H_6O_4$, liefern.

Baryumsalz, $C_6H_6Br_2O_4 \cdot Ba + H_2O$. Undeutlich krystallinisch.

Beim Behandeln von Hydromuconsäure mit Brom in wässriger Lösung entstehen nach LIMPRICHT, MARQUARDT, DELBRÜCK eine Dibromadipinsäure, welche niedriger als obige schmilzt, Tribromadipinsäure, Tetrabromadipinsäure, ferner Bromhydromuconsäure.

Bromhydromuconsäure, $C_6H_7BrO_4 + H_2O$. Prismen. Schmp. 183°. Mit Silberoxyd entsteht

Oxyhydromuconsäure. Schwer krystallisirende, hoch schmelzende Säure.

Baryumsalz, $C_6H_6O_5 \cdot Ba + 2H_2O$. Aus conc. wässriger Lösung durch Alkohol fällbar.

Dibromadipinsäure, $C_6H_8Br_2O_4$. Nicht ganz rein, als bei 115—122° schmelzende Krystalle gewonnen. ADOR (84) hat eine bei 205° schmelzende, gleich zusammengesetzte Säure erhalten. Mit Silberoxyd und mit Barytwasser entsteht aus ihr

Dioxyadipinsäure, $C_6H_{10}O_6$ (Adipoweinsäure?), Baryumsalz, $C_6H_8O_6 \cdot Ba + 2H_2O$. Sehr leicht löslich, durch absoluten Alkohol krystallinisch fällbar.

Tribromadipinsäure, $C_6H_7Br_3O_4$. Kleine, weisse, bei 177—180° schmelzende Nadeln, welche mit Barytwasser in das Baryumsalz der

Trioxyadipinsäure, $C_6H_{10}O_7$, übergehen. Prismatische Krystalle.

Baryumsalz, $4C_6H_8O_7 \cdot Ba + 3H_2O$. Im Wasser sehr leicht löslich, schwer krystallisirbar.

Tetrabromadipinsäure, $C_6H_6Br_4O_4$. Krystalle bei 210—211° schmelzend.

Muconsäure, $C_6H_6O_4$ (nicht mit Lies-Bodard's Muconsäure, d. h. der Hydromuconsäure Limpricht's, $C_6H_8O_4$, zu verwechseln (s. Hydromuconsäure).

Von Limpricht und Delbrück aus Dibromadipinsäure und Silberoxyd nach dem Abfiltriren des Bromsilbers und Concentration in grossen Krystallen gewonnen. Schmp. gegen 125°.

Beim Neutralisiren in der Kälte einbasisch. Bei längerem Kochen mit Barytwaser zerfällt sie unter Bildung von Kohlensäure, Bernsteinsäure, Essigsäure und einer Säure $C_5H_8O_3$.

Brom ist ohne Wirkung.

Die Muconsäure ist vielleicht eine Lactonsäure, s. a. (85).

Baryumsalz, $(C_6H_5O_4)_2Ba + 4H_2O$. Sehr leicht löslich.

Salze der Schleimsäure, Mucate, s. besonders Hagen (86), Johnson (98), Trommsdorff (93), ferner Hess (87), Berzelius (88) etc.

Kaliumsalze, $C_6H_9O_8K + H_2O$

$2C_6H_8O_8K_2 + H_2O$.

Beide sind krystallisirt. Das Monokaliumsalz giebt beim Erhitzen auf 180 bis 200° Brenzschleimsäure, das Dikaliumsalz Dehydroschleimsäure (89). Ueber Destillation mit Diphenylamin, s. (90).

Natriumsalze, $2C_6H_9O_8Na + 7H_2O$. Krystalle.

$2C_6H_8O_8 \cdot Na_2 + 9H_2O$ und $2C_6H_8O_8 \cdot Na_2 + H_2O$. Letzteres scheidet sich aus der kochenden Lösung ab.

Lithiumsalz, leicht lösliche, glänzende Nadeln.

Ammoniumsalz, $C_6H_9O_8 \cdot NH_4 + H_2O$, entsteht beim Verdampfen der Lösung des neutralen Salzes. Krystalle.

$C_6H_8O_8 \cdot (NH_4)_2$. Rechtwinklige Prismen. Es existiren auch grosskrystallisirte, intermediäre Verbindungen.

Bei Destillation (91) des schleimsauren Ammoniums entstehen Pyrrol, Paracyan und andere Substanzen [Malaguti (99)], so das Pyromucamide biamidée, C_5H_2O, $2NH_2$, süssschmeckende, bei 175° schmelzende, von Brenzschleimsäure-Amid verschiedene Blätter, Pyrrol entsteht auch beim Erhitzen mit Glycerin (92).

Doppelsalze mit Natrium und Ammonium scheinen nicht zu existiren (51).

Baryumsalz, $2C_6H_8O_8Ba + 3H_2O$. Durch Fällung mit Chlorbaryum aus den Alkalisalzen zu erhalten. Krystallinischer Niederschlag.

Strontiumsalz, $C_6H_8O_8 \cdot Sr + H_2O$ (93), ist analog zu erhalten.

Calciumsalz, $2C_6H_8O_8Ca + 3H_2O$, ist analog. Essigsäure löst es, wenn auch schwer und nur frisch gefällt.

Magnesiumsalz, $C_6H_8O_8 \cdot Mg + 2H_2O$, ist analog.

Silbersalz, $C_6H_8O_8 \cdot Ag_2$.

Käsiger, bald krystallinisch werdender Niederschlag aus schleimsaurem Alkali mit Silbernitrat.

Bleisalz, $C_6H_8O_8 \cdot Pb + H_2O$. Körniger Niederschlag mit essigsaurem Blei aus neutralen oder säuerlichen Lösungen. Bleiessig fällt basische Salze.

Kupfersalz, $2C_6H_8O_8 \cdot Cu + H_2O$. Bläulicher Niederschlag.

Quecksilberoxydul- und -oxydsalze. Niederschläge.

Eisenoxydulsalz, $C_6H_8O_8 \cdot Fe + H_2O$. Weisslicher Niederschlag.

Aluminiumsalz. Das neutrale Salz ist ein weisser Niederschlag, das saure krystallinische Krusten.

Chromoxydkaliumsalz, $2C_6H_9H_8\cdot K + Cr_2O_3 + 6H_2O$, entsteht beim Behandeln von Kaliumbichromat mit Schleimsäure.

Aethylaminsalz (94), $C_6H_8O_8(NH_3\cdot C_2H_5)_2 + 8H_2O$. Durchsichtige, schiefe, rhombische Prismen, welche leicht entwässert werden. Bei trockener Destillation entstehen Aethylpyrrol, Diäthylcarbopyrrolamid und ein dritter krystallinischer Körper.

Methylaminsalz, $C_6H_8O_8\cdot(NH_3CH_3)_2$, ist wasserfrei, giebt beim Erhitzen analoge Körper.

Amylaminsalz, $C_6H_8O_8\cdot(NH_3\cdot C_5H_{11})_2$, verhält sich analog.

Anilinsalz (95), $C_6H_8O_8(NH_3\cdot C_6H_5)_2$, giebt Phenyl-Pyrrol u. s. w.

Paratoluidinsalz (90), giebt die analogen Körper, so Tolylpyrrol.

Mit Antimonoxyd geben saures schleimsaures Kalium und Natrium dem Brechweinstein analoge Verbindungen, so $C_6H_8O_8\cdot Na\cdot SbO$ (68).

Methylester, $C_6H_8O_8(CH_3)_2$ (96). Man löst 1 Thl. Schleimsäure in 4 Thln. conc. Schwefelsäure in der Wärme, setzt dann Methylalkohol zu und lässt stehen. Die erhaltenen Krystalle werden durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. In Wasser leicht, in Alkohol schwerer löslich. Zersetzt sich bei 163°, ehe er schmilzt.

Aethylester, $C_6H_8O_8(C_2H_5)_2$. Analog zu erhalten. Schmp. 158°, Erstarrungspunkt 135°, löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

Aethylschleimsäure, $C_6H_8O_8\cdot C_2H_5$ (99), *Acide mucovinique*. Entsteht durch Zersetzung des neutralen Esters. Asbestähnliche Nadeln. Schmp. 190°, giebt mit Ammoniak ein lösliches Salz, welches mit Erd- und Metallsalzen in Wasser unlösliche Niederschläge liefert.

Aethylester-Tetracetat, $C_6H_4O_8(C_2H_5)_2(C_2H_3O_2)_4$. Entsteht aus dem Ester mit Acetylchlorür. Bei 177° schmelzbare Nadeln (97).

Amyl-Schleimsäure (98), $C_6H_9O_8\cdot C_5H_{11}$. Entsteht aus Schleimsäure und Amylalkohol bei Gegenwart von Schwefelsäure und Salzsäure. Durchsichtige Nadeln.

Schleimsäure-Amid (99), Mucamid, $C_6H_8O_6(NH_2)_2$. Aus Schleimsäure-Ester mit Ammoniak erhalten. In Wasser wenig lösliche, in Alkohol und Aether unlösliche Krystalle, welche sich bei 200° bräunen, bei 220° schmelzen und sich weiter zersetzen.

Schleimsäure-Schwefelsäure möchte nach MALAGUTI in der Lösung von Schleimsäure in conc. Schwefelsäure enthalten sein.

2b) Paraschleimsäure, $C_6H_{10}O_8$ (100).

Diese unbeständige Modification der Schleimsäure entsteht beim Einkochen einer wässrigen Schleimsäurelösung, bleibt amorph zurück und kann nach dem Lösen in Alkohol durch Verdunsten des letzteren in Krystallen gewonnen werden.

Die Paraschleimsäure löst sich in 73·6 Thln. kaltem und 17·2 Thln. kochendem Wasser, beim Erkalten heisser Lösungen krystallisirt gewöhnliche Schleimsäure.

Die Paraschleimsäure liefert Salze, welche von denen der Schleimsäure etwas verschieden und besonders mit Ausnahme des Ammonsalzes etwas löslicher sind, das Silbersalz hält 48·7 § Silber. Silber- und Quecksilberoxydulsalze werden von Paraschleimsäure langsamer als von Schleimsäure gefällt.

3. Isozuckersäure, $C_6H_{10}O_8$.

Aus Glycosamin (aus Chitin, s. Handwörterbuch IV, pag. 456) durch Oxydation mit Salpetersäure von TIEMANN und HAARMANN (101) erhalten.

Je 30 Grm. salzsaures Glycosamin werden mit 100 Grm. Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. zum Syrup abgedampft, die im Wasser gelöste Masse giebt mit Calciumcarbonat gesättigt, eine Lösung von isozuckersaurem Calcium, welche nach dem Abdampfen krystallisirt; aus diesem Salz wird mit Oxalsäure die Isozuckersäure in Freiheit gesetzt, welche nach dem Abdampfen krystallisirt. Man erhält 10 § des salzsauren Glycosamins an Isozuckersäure. Langgestreckte Rhomben. Schmp. 185°.

Rechtsdrehend $(\alpha)_D = 46{\cdot}7°$. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzt sich die Isozuckersäure, wobei (wie aus Schleimsäure und Zuckersäure) Dehydroschleimsäure und Brenzschleimsäure (Furfurandi- und -monocarbonsäure) entstehen. Isobrenzschleimsäure bildet sich hierbei nicht oder kaum.

Jodwasserstoff und rother Phosphor bilden bei 145—150° normale Adipinsäure.

Phosphorchlorid bildet Hydrochlorfurfurandicarbonsäure, $C_6H_5ClO_5$, noch nicht bei 340° schmelzende Nadeln, welche einen bei 40° schmelzenden Diäthylester, $C_6H_3ClO_5(C_2H_5)_2$, geben, und mit Alkali oder beim Erhitzen in Furfurandicarbonsäure übergehen.

Schwefelbarium bildet beim Erhitzen mit Isozuckersäure auf 210° neben Brenzschleimsäure etwas Thiophen-α-carbonsäure.

Isozuckersäure ist zweibasisch.

Saures Kaliumsalz, $2C_6H_9O_8K + H_2O$. Schöne Prismen, in Wasser (Gegensatz zur Zuckersäure) leicht löslich.

Ammoniumsalze, $C_6H_9O_8 \cdot NH_4$,
$C_6H_8O_8(NH_4)_2$. Nadeln.

Calciumsalz, $C_6H_8O_8 \cdot Ca$. Durch Kochen der Säure mit Calciumcarbonat hergestellt. Amorph und leicht in Wasser löslich oder krystallinisch und schwer löslich. Chlorcalcium fällt isozuckersaures Ammonium nicht.

Baryumsalz, $C_6H_8O_8 \cdot Ba$, und

Strontiumsalz, $C_6H_8O_8 \cdot Sr$, sind wasserfrei und analog dem Calciumsalz.

Die Kupfer-, Silber- und Bleisalze werden durch Fällung der neutralen Alkalisalze mit den betreffenden Metalllösungen erhalten.

Silbersalz, $C_6H_2O_8 \cdot Ag_2$. Sehr schwer löslich.

Kupfersalz, $C_6H_8O_8 \cdot Cu$, hellgrün.

Bleisalz, $C_6H_8O_8 \cdot Pb + 2H_2O$. Nadeln, aus Wasser umkrystallisirbar.

Aethylester, $C_6H_8O_8(C_2H_5)_2$. Durch Einleiten von Salzsäure in ein Gemenge von isozuckersaurem Calcium mit Alkohol und Ausschütteln mit Chloroform zu erhalten.

Bei 73° schmelzende Nadeln. In Wasser löslich. Im Kohlensäurestrom oder im Vacuum bei 250° siedend. Dreht rechts; $(\alpha)_D = 35{\cdot}5°$.

Phenylcyanat ist ohne Wirkung.

Diäthylester-Tetracetat, $C_6H_4O_4(C_2H_5)_2(C_2H_3O_2)_4$, entsteht mit Chloracetyl. Bei 47° schmelzende Nadeln.

Isozuckersäure-Tetracetat, $C_6H_8O_4(C_2H_3O_2)_4 + H_2O$. Aus Acetylchlorid und Isozuckersäure. Bei 101° schmelzende Nadeln.

Isozuckersäure-Amid und -Anilid. Beim Zersetzen des obigen Diäthylesters mit Ammoniak resp. Anilin entstehen Derivate, welche 1 Mol. H_2O

weniger als die betreffenden Amide oder Anilide enthalten, nämlich $C_6H_6O_5(NH_2)_2$ und $C_6H_6O_5(NHC_6H_5)_2$; beide sind krystallisirt, ersteres schmilzt bei 226° und ist rechtsdrehend, $(\alpha)_D = +7{\cdot}2°$, letzteres schmilzt bei 231°.

4. **Metazuckersäure** (102), $C_6H_{10}O_6$, und **Metazuckersäure-Doppellacton**, $C_6H_6O_6 + 2H_2O$.

Beim Abdampfen von 1 Thl. Arabinosecarbonsäure (s. o.) mit $1\frac{1}{2}$ Thl. Salpetersäure von 1·2 spec. Gew. erhält man einen krystallisirenden Rückstand ($\frac{1}{3}$ der Arabinosecarbonsäure), welcher Nadeln des

Metazuckersäure-Doppel-Lactons, $C_6H_6O_6 + 2H_2O$, beim Umkrystallisiren liefert. Dies schmilzt bei 68°, im Vacuum verliert es das Wasser und schmilzt dann bei gegen 180°. Löslich in 8 Thln. kaltem Wasser, schwer in Alkohol, nicht in Aether.

Mit Jodwasserstoff scheint Adipinsäure zu entstehen. FEHLING'sche Lösung wird durch das Doppellacton reducirt.

Das Doppelacton ist neutral, giebt aber mit Basen Salze der zweibasischen Metazuckersäure.

Kalium- und Natriumsalze sind amorph, zersetzlich unter Rothfärbung.

Calciumsalz, $C_6H_8O_8 \cdot Ca + H_2O$. Durch Kochen des Doppellactons mit Calciumcarbonat erhalten. Mikroskopische Kügelchen.

5. **Parazuckersäure**, $C_6H_{10}O_8$.

Von HABERMANN (103) aus Glycyrrhizin (s. Handwörterb. IV, pag. 472) neben Glycyrrhetin beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten. Amorphe Säure. Nach dem Entsäuern mit Baryumcarbonat dampft man ein, fällt das Baryumsalz mehrmals mit Alkohol, zersetzt mit Schwefelsäure und verdunstet im Vacuum.

Die Parazuckersäure ist ein amorpher Syrup, sie reducirt FEHLING'sche Lösung. Sie bildet saure und neutrale Salze, welche sämmtlich amorph sind.

Salze mit Kalium, Baryum, Calcium, Cadmium und Zink sind hergestellt.

Eine andere amorphe Säure der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_8$ erhielt PRZYBYTEK (104) als Nebenprodukt der Oxydation von Glycerin und Salpetersäure. Sie ist dickflüssig, in Aether unlöslich und giebt mit Baryum, Calcium, Silber, Blei, Cadmium, Zink amorphe, meist unlösliche Salze.

c) **5 werthige, einbasische Säure** der Formel $C_6H_{10}O_7$ nebst deren **Lacton**, $C_6H_8O_6$.

Glycuronsäure, $C_6H_{10}O_7$, und

Glycuronsäure-Anhydrid oder -Lacton, $C_6H_8O_6$. Eine einbasische Säure, welche als Spaltungsprodukt aus verschiedenen, vom thierischen Organismus im Harn ausgeschiedenen, zusammengesetzten Stoffen gewonnen ist. Sie besitzt die Eigenschaft, FEHLING'sche Lösung energisch zu reduciren. Sie steht also in der Mitte zwischen Glyconsäure und Zuckersäure s. a. BAEYER (105) (s. pag. 179).

Sie wurde zuerst von SCHMIEDEBERG und H. MEYER (114) aus Camphoglycuronsäure, welche aus dem Harne von mit Campher gefütterten Hunden gewonnen war, durch $1-1\frac{1}{2}$stündiges Kochen mit verdünnter Salzsäure hergestellt und krystallisirt. Man neutralisirt die mit Aether vom Campherol etc. befreite Flüssigkeit mit kohlensaurem Blei, dampft ein, fällt glycuronsaures Blei mit Alkohol und krystallisirt es um. Mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelsäure zersetzt, giebt dies freie Glycuronsäure, welche nach dem Eindunsten Krystalle des Anhydrids oder des Lactons liefert.

Glycuronsäure oder Verbindungen der Glycuronsäure sind vielleicht

im normalen Harn vorhanden, wie besonders Flückiger vermuthet. Es deutet hierauf u. a. die zuweilen beobachtete geringe Linksdrehung (106) des normalen Harnes, und die Acetonbildung beim Destilliren des eingedickten, vom Harnstoff befreiten Harns mit chromsaurem Kalium und Schwefelsäure (107).

Die Glycuronsäure stammt unter normalen Verhältnissen zum grossen Theil von den Kohlenhydraten der Nahrung, resp. dem Glycogen der Thiere her. Nach Versuchen von Thierfelder (108) und v. Mering (109) wird jedoch auch bei Thieren, welche durch Hungern oder durch Gabe von Phloridzin glycogenfrei gemacht sind, Glycuronsäure resp. nach Chloralgabe Urochloralsäure abgesondert, und somit muss die Glycuronsäure (nach v. Mering) von zersetztem Eiweiss stammen.

In grösserer Menge erhält man nach Spiegel (110), Külz (111) und Thierfelder (112) Glycuronsäure aus der Euxanthinsäure, welche als Magnesiumsalz den Hauptbestandtheil des aus Kameelharn gewonnenen Farbstoffes *Jaune indien* oder *Purree* bildet.

Wasser oder 2proc. Schwefelsäure spalten die Euxanthinsäure unter Abscheidung von Euxanthon, und aus dem Filtrat erhält man Glycuronsäure-Lacton. Man erhitzt nach Külz und nach Thierfelder am besten mit Wasser im Dampftopfe.

Glycuronsäure ist weiter aus Urochloralsäure, welche nach Fütterung mit Chloral im Hundeharn auftritt, von v. Mering (113) neben Trichloräthylalkohol gewonnen.

Glycuronsäure, $C_6H_{10}O_7$, ist syrupförmig, krystallisirt vielleicht in Nadeln.

Glycuronsäure-Lacton oder Anhydrid, $C_6H_8O_6$. Bis 5 Millim. lange glänzende Krystalle (115), welche lichtbeständig, sehr leicht in Wasser, nicht in absolutem Alkohol löslich sind, sich aber doch mit Alkohol nicht ausfällen lassen. Schmp. 167° (113), s. a. (116).

Glycuronsäure ist rechtsdrehend, $(\alpha)_D = +19{\cdot}2-19{\cdot}4°$ (112). Birotation ist nicht vorhanden. Sie reducirt alkalische Kupfer-, Silber- und Wismuthlösungen fast im Verhältnisse der Dextrose (112), sie entfärbt Indigo etc.

Salpetersäure bildet Zuckersäure.

Brom oxydirt Glycuronsäure zu Zuckersäure (117).

Chromsaures Kalium und Schwefelsäure geben nach Flückiger beim Destilliren Aceton (121).

Natriumamalgam reducirt (vielleicht zu Glyconsäure).

Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure liefert Glycuronsäure neben Huminsubstanz keine Lävulinsäure, aber eine krystallisirte Säure, $C_5H_6O_3$, welche bei 197° schmilzt, und welche Fehling'sche Lösung reducirt.

Alkalien wirken zersetzend.

Kaliumsalz, $C_6H_9O_7K$. Aus dem Bariumsalze mit schwefelsaurem Kalium zu erhalten. Nadeln (112). Rechtsdrehend, $(\alpha)_D = 21{\cdot}3-21{\cdot}8°$.

Natriumsalz krystallisirt.

Baryumsalz, $(C_6H_9O_7)Ba$. Amorphes lockeres Pulver (114, 112). Ein basisches Baryumsalz wird mit Barytwasser feinflockig niedergeschlagen.

Bleisalz ist krystallisirt.

Glycuronsäure-Phenylhydrazin (112) entsteht beim Erwärmen von Glycuronsäure oder besser deren Kaliumsalz mit salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natrium. Hellgelbe, amorphe Masse vom Schmp. 114—115°, in welche auf 1 Mol. Glycuronsäure 2½ Mol. Phenylhydrazin eingetreten sind.

Glycuronsäure-Benzoat (112). Benzoylchlorid und Natronlauge geben einen zähen Niederschlag.

Gepaarte Verbindungen der Glycuronsäure, aus welchen letztere durch Hydrolyse entsteht.

a) Trichloräthyl-Glycuronsäure, $C_8H_{11}Cl_3O_7$.

Urochloralsäure. Nach Eingabe von Chloralhydrat fanden v. MERING und MUSCULUS (118) im Harne der Betreffenden eine stark linksdrehende Säure, welche FEHLING'sche Lösung reducirt, und welcher sie einstweilen die Formel $C_7H_{12}Cl_2O_6$ beilegten.

KÜLZ (119, 120) stellte die Säure aus dem Harne von mit Chloral gefütterten Hunden her, untersuchte sie genau und gab ihr die Formel $C_8H_{13}Cl_3O_7$.; v. MERING (113) endlich stellte die Formel $C_8H_{11}Cl_3O_7$ auf, welche am besten zu derjenigen der Zersetzungsprodukte stimmt. S. ferner FALCK, BORNTRÄGER, STEINAUER [Citate s. (119)].

Man bringt Hunden von 40 Kilo Gewicht 20—25 Grm. Chloralhydrat bei, sammelt den innerhalb von 15—20 Stunden ausgeschiedenen Harn und dampft letzteren zum Syrup ein. Man schüttelt mit Aether, Alkohol und Schwefelsäure aus, destillirt den Schütteläther ab, neutralisirt mit Barytwasser und fällt die Urochloralsäure mit Bleizucker und Bleiessig aus. Man zersetzt die Bleisalze mit Schwefelwasserstoff und stellt erst das Baryumsalz in Lösung und hieraus mit Alkalisulfat die Alkalisalze her, welche man aus alkoholischer Lösung mit Aether krystallinisch erhält.

Aus dem Baryumsalze erhält man mit Schwefelsäure die freie Säure und diese aus ätherischer Lösung in Krystallen (120).

Urochloralsäure, $C_8H_{11}Cl_3O_7$. Schön weisse, krystallinische Masse, in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Schmp. 142°. Linksdrehend.

Salpetersäure oxydirt zu Ameisensäure, Oxalsäure, Kohlensäure.

Verdünnte Salz- oder Schwefelsäure spalten hydrolytisch nach folgender Gleichung

$$C_8H_{11}Cl_3O_7 + H_2O = \underset{\text{Trichloräthyl-alkohol (119)}}{C_2H_3Cl_3O} + \underset{\text{Glycuronsäure (113).}}{C_6H_{10}O_7}$$

Kaliumsalz, $C_8H_{10}Cl_3O_7 \cdot K$, (KÜLZ (119) gab die Formel $C_8H_{12}Cl_3O_7K$). Lange, weisse Nadeln, bei 110° getrocknet wasserfrei.

Natriumsalz, $C_8H_{10}Cl_3O_7 \cdot Na$ (119). Schneeweisse Blättchen oder grosse Krystalle. Linksdrehend, $(\alpha)_D = -65 \cdot 2°$ in ca. 1proc. Lösung. Die Concentration der Lösungen scheint ohne Einfluss zu sein. Das Salz wirkt nicht hypnotisch.

Baryumsalz. Schwerer als die Alkalisalze löslich, nicht deutlich krystallinisch.

Calcium-, Magnesium-, Zink-, Cadmium-, Kupfersalze krystallisiren nicht oder schwer.

b) Trichlorbutyl-Glycuronsäure (119, 113), $C_{10}H_{15}Cl_3O_7$.

Urobutylchloralsäure. Im Harn von Hunden nach Gaben von Butylchloral, analog der Urochloralsäure, wie letztere zu erhalten. Syrup, schwer krystallisirend (120). Reducirt nicht FEHLING'sche Lösung.

Kaliumsalz, $C_{10}H_{14}Cl_3O_7 \cdot K$. Weisse Nadeln.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt die Urobutylchloralsäure zu Trichlorbutylalkohol und Glycuronsäure.

c) Trimethylcarbinol-Glycuronsäure, $C_{10}H_{18}O_7$, tritt im Harn nach Gabe von Trimethylcarbinol (tertiärem Butylalkohol) auf und wird als Kaliumsalz gewonnen (122).

Kaliumsalz, $C_{10}H_{17}O_7K$. Weisse Krystallnadeln. Dreht links, reducirt FEHLING'sche Lösung erst nach dem Kochen mit verdünnter Säure.

d) Dimethyl-Aethylcarbinol-Glycuronsäure, $C_{11}H_{20}O_7$. Tritt nach Gabe von tertiärem Amylalkohol (Dimethyl-Aethyl-Carbinol, Amylenhydrat) an Kaninchen auf (122).

Kaliumsalz, $C_{11}H_{19}O_7K$, analog dem obigen Salze.

e) Campho-Glycuronsäure, $C_{16}H_{24}O_8$ (s. Handwörterb. II, pag. 462; IV, pag. 602) (123, 114).

Nach Camphergenuss im Harn auftretend, zerfällt hydrolytisch zu Campherol und Glycuronsäure. Linksdrehend. Modifikationen α und β.

Baryumsalze, $C_{16}H_{22}O_8 \cdot Ba + 2H_2O$, amorph und einzeln.

Silbersalze, $C_{16}H_{23}O_8 \cdot Ag$. Nädelchen mit Krystallwasser. Andere Salze sind amorph.

Salpetersäure liefert Camphersäure, ferner Ameisensäure etc.

Neben obigen Säuren tritt noch eine stickstoffhaltige Säure, wahrscheinlich Uramidocamphoglycuronsäure auf.

f) Orthonitrobenzyl-Glycuronsäure, $C_{13}H_{15}NO_9$.

Uronitrotoluolsäure.

Nach Eingabe von flüssigem Orthonitrotoluol tritt nach JAFFÉ (124) neben etwas Orthonitrobenzoesäure im Harn eine Verbindung von Harnstoff und Uronitrotoluolsäure auf.

Man dampft den betreffenden Harn ab und stellt ein alkoholisches Extrakt her, welches nach dem Abdampfen von anderen Stoffen mittelst Aether befreit wird; allmählich scheiden sich lange Nadeln von

Harnstoff-Uronitrotoluolsäure, $C_{13}H_{15}NO_9 + CH_4N_2O$, ab. Diese schmelzen bei 148—149°, röthen Lackmus, reduciren alkalische Kupfer-, Wismuth- und Silberlösung und sind linksdrehend.

Mit Basen behandelt, scheidet diese Säure Harnstoff ab und bildet Salze der

Uronitrotoluolsäure, $C_{13}H_{15}NO_9$. Diese ist aus dem Baryumsalz abgeschieden eine asbestartige Masse, welche links dreht und reducirend wirkt. Mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt sie nach folgender Gleichung

$$\underset{\text{Uronitrotoluolsäure}}{C_{13}H_{15}NO_9} + H_2O = \underset{\text{Orthonitrobenzyl-alkohol}}{C_7H_7(NO_2)O} + \underset{\text{Glycuronsäure.}}{C_6H_{10}O_7}$$

g) Chinäthonsäure, $C_{14}H_{18}O_9$ (125). Nach Gabe von Phenetol (Phenyl-Aethylester) wird obige Säure im Harn abgesondert. Weisse, krystallinische, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse. Linksdrehend, $(\alpha)_D$ = ca. 63°.

Mit verdünnter Schwefelsäure tritt Spaltung ein, wahrscheinlich unter Bildung von Glycuronsäure.

Kaliumsalz, gut krystallisirt.

Silbersalz, $C_{14}H_{17}O_9 \cdot Ag$, aus dem Kaliumsalz mit Silbernitrat erhalten.

Nach Gabe von Anisol soll ähnliches abgeschieden werden.

h) Euxanthinsäure, $C_{19}H_{16}O_{10}$, Euxanthon-Glycuronsäure. Wie oben angeführt, ist die aus dem von Indien kommenden Farbstoff Purree gewonnene Euxanthinsäure (s. Handwörterb. IV, pag. 15) ein Glycuronsäurederivat des Euxanthons, $C_{13}H_8O_4$, und wird sie hydrolytisch in ihre Bestand-

theile zerlegt. Wie E. Külz (131) gefunden, wird Euxanthinsäure von Hunden und Kaninchen im Harn abgeschieden, wenn diesen Thieren Euxanthon eingegeben war.

Nach Gabe von mancherlei anderen Stoffen ist ebenfalls das Auftreten linksdrehender Stoffe im Harn beobachtet worden (s. z. B. die Zusammenstellungen (126, 122). Freilich sind zuweilen als Hauptprodukte schwefelhaltige Substanzen wie Phenolsulfonsäuren, Phenylmercaptursäure etc. gefunden, doch sind daneben oder in Verbindung mit letzteren meist andere, reducirende Eigenschaft besitzende Körper gegenwärtig, welche die Ebene des polarisirten Lichtes links drehen, die der Glycuronsäure angehören, und aus welchen z. Thl. letztere abgespalten ist.

Hierher gehören Chloroform, Trichloräthylalkohol, Dichloraceton, Acetylaceton (Acetessigketon) (127), Pinakon, Benzol, Brombenzol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol (128), Nitrobenzol, Anilin, Azobenzol, Hydrazobenzol, Xylol, Cumol, Phenol, Chlorphenol, Orthonitrophenol, Paranitrophenol, Hydrochinon, Resorcin, Acetophenon (127), Thymol, Menthol (129), Orthonitrophenylpropiolsäure, Indol (130), Borneol, Terpentinöl, Morphium, Kairin, zu welchen also die oben genannten Stoffe, nämlich Chloral, Butylchloral, Trimethylcarbinol, Dimethyläthylcarbinol, Campher, Orthonitrotoluol, Phenetol, Anisol und wahrscheinlich noch viele andere Stoffe kommen. B. Tollens.

Kohlenoxydkalium.*) Schon im Jahre 1825 beobachteten Wöhler und Berzelius (1) bei der Darstellung des Kaliums nach der Brunner'schen Methode (aus Kaliumcarbonat und Kohle) das Auftreten einer eigenthümlichen grau gefärbten Verbindung, welche seitdem unter dem Namen des Kohlenoxydkaliums bekannt ist.

Beim Erhitzen des Kaliumcarbonats mit Kohle in der Eisenretorte entweicht das Kalium dampfförmig gemengt mit Kohlenoxydgas; kühlt sich dieses Gemenge auf dem Wege zur Vorlage ab, so findet bei einer gewissen Temperatur eine theilweise Vereinigung beider Körper zu Kohlenoxydkalium statt. Letzteres setzt sich theilweise in Form einer grauen Masse in den Röhrenleitungen fest und veranlasst leider eine Verstopfung derselben, welche zu gefährlichen Explosionen führen kann. Ein grosser Theil der Verbindung wird jedoch stets in Form grauer Nebel mit dem Gasstrom fortgeführt und kann dann nur durch eine Reihe von Vorlagen verdichtet werden.

*) 1) Wöhler und Berzelius, Pogg. Ann. 4, pag. 31—35. 2) Liebig, Pogg. Ann. 33, pag. 90; Ann. d. Chem. u. Pharm. 11, pag. 182. 3) Brodie, Ann. d. Chem. u. Pharm. 113, pag. 358. 4) Nietzki und Benckiser, Ber. 18, pag. 1833. 5) Wöhler, Ann. d. Chem. u. Pharm. 49, pag. 361. 6) Edm. Davy, Ann. Chem. u. Pharm. 23, pag. 144. 7) Gmelin, Pogg. Ann. 4, pag. 37; Ann. d. Chem. u. Pharm. 37, pag. 58. 8) Gmelin, Handbuch d. org. Chem. 4. Aufl. Heidelberg 1852. Band V, pag. 478 ff. 9) Heller, Journ. f. pr. Chem. 12, pag. 193; Ann. d. Chem. u. Pharm. 24, pag. 1. 10) Heller, Ueber Rhodizonsäure und Krokonsäure. Prag 1827. 11) Will, Ann. d. Chem. u. Pharm. 118, pag. 187. 12) Werner, Journ. f. pr. Chem. 13, pag. 404. 13) Thaulow, Ann. d. Chem. u. Pharm. 27, pag. 1. 14) Jos. Lerch, Sitzungsb. d. Wiener Acad. d. Wissensch. Band 45, pag. 722; Ann. d. Chem. u. Pharm. 124, pag. 20 (im Auszug). 15) Nietzki u. Benckiser, Ber. 18, pag. 499; ebendas. 18, pag. 1833. 16) Nietzki, Ber. 10, pag. 2147; ebendas. 16, pag. 2092. 17) Ders., Unpublicirte Beobachtung. 18) Nietzki u. Kehrmann, Ber. 20, pag. 322. 19) Nietzki u. Benckiser, Ber. 19, pag. 293. 20) Dies., Ber. 19, pag. 772. 21) R. Nietzki, Ber. 20, pag. 1617. 22) Zincke u. Fröhlich, Ber. 20, pag. 1265.

Liebig (2) und später Brodie (3) haben gezeigt, dass sich derselbe Körper erhalten lässt, wenn man über Kalium, welches gerade bis zum Schmelzen erhitzt wurde, trocknes Kohlenoxydgas leitet. Das Kalium überzieht sich mit einer grüngrauen Rinde und die Absorption des Gases ist zeitweise eine sehr lebhafte von starker Wärmeentwicklung begleitete. Der gebildete graue Körper saugt häufig noch vorhandenes metallisches Kalium auf und vereinigt sich damit zu einer amalgamartigen krystallinischen Masse, welche oft während des Processes in glänzenden, baumartigen Krystallen efflorescirt (4). Nach beendeter Gasabsorption resultirt eine graue, stellenweise grünlich und braun gefärbte Masse, welche jedoch stets noch eine gewisse Menge Kalium einschliesst. Nach Brodie nimmt jedes Kaliumatom dabei ein Molekül Kohlenoxyd auf (3). Das Kohlenoxydkalium steht in dem Rufe grosser Gefährlichkeit und hat bereits zu einer ganzen Anzahl mehr oder weniger ernster Unfälle Veranlassung gegeben.

Im warmen Zustande an die Luft gebracht, entzündet es sich meist von selbst, häufig unter Explosion. Wöhler (5) berichtet, dass eine 10 Tage in einem luftdichten Rohr verschlossen gebliebene Quantität des Körpers beim Ausschütten in eine Porcellanschaale mit heftigem Knall explodirt ist. Auch Liebig, sowie Heller und später Hlasiwetz haben Explosionen des Körpers beobachtet.

Es ist wohl mit Sicherheit anzunehmen, dass alle diese Erscheinungen hauptsächlich durch das noch vorhandene, fein zertheilte metallische Kalium veranlasst werden, und dass frisch bereitetes Kohlenoxydkalium sich nicht anders verhält, wie ein Gemenge des Metalles mit irgend einer andern organischen Substanz. Wird aber ein derartiges Produkt einige Zeit aufbewahrt, so bilden sich, vermuthlich unter dem Einfluss eines beschränkten Feuchtigkeitszutritts, Verbindungen, welche in hohem Grade explosiv sind. Derartiges Kohlenoxydkalium kann durch Stoss und Reibung wie Knallsilber explodiren.

Auch wenn zur Darstellung des Körpers nicht völlig trocknes Kohlenoxydgas benutzt wurde, erhält derselbe eine partielle Explosivität, ein solches Kohlenoxydkalium erzeugt beim Reiben ein starkes Knattern, explodirt jedoch niemals der ganzen Masse nach.

Diese explosive Verbindung entsteht nicht, wenn man aus dem frisch bereiteten Produkt das überschüssige Kalium entfernt, was am einfachsten durch Behandlung mit Alkohol geschieht. Man wird daher stets gut thun, das auf dem einen oder andern Wege erhaltene Produkt direkt in Weingeist einzutragen (4).

Auf Wasser wirkt das rohe Kohlenoxydkalium ziemlich heftig ein, und ein theilweises Verbrennen der Substanz ist dabei schwer zu vermeiden. Das dabei entweichende Gas scheint, nach Untersuchungen von C. Davy, Acetylen zu enthalten (6).

Alkohol wirkt viel ruhiger und nur selten kommt eine Entzündung desselben vor, welche durch einfaches Bedecken zu löschen ist.

In der Glühhitze wird das Produkt unter Bildung von Kalium und Kohlenoxyd zersetzt.

Die chemischen Eigenschaften des Kohlenoxydkaliums haben schon früh die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gezogen. Schon Berzelius und Wöhler (1) beobachteten, dass beim Eintragen des Produkts in Wasser eine intensiv orangerothe Lösung entsteht, welche beim Stehen an der Luft hellgelb wird. Auch festes Kohlenoxydkalium röthet sich an feuchter Luft und nimmt schliesslich eine gelbe Farbe an. Gmelin war es, welcher im Jahre 1825 zuerst die hierbei auftretenden Körper näher untersuchte. Aus der an der Luft blassgelb gefärbten

Lösung des Kohlenoxydkaliums erhielt er das Kaliumsalz einer eigenthümlichen Säure, die er mit dem Namen »Krokonsäure« belegte (7, 8).

Die Krokonsäure, $C_5H_2O_5$, ist das Endprodukt der Einwirkung von Luft und Wasser auf den stark alkalischen Auszug des Kohlenoxydkaliums. Dass dieselbe nicht fertig gebildet in demselben vorhanden ist, musste schon aus der oben erwähnten, auffallenden Farbenveränderung geschlossen werden.

Im Jahre 1827 fand HELLER (9, 10) in dem an der Luft gerötheten Kohlenoxydkalium eine eigenthümliche Säure, welche mit den meisten Erdalkali-, Erd- und Schwermetallen unlösliche, schön roth gefärbte Salze bildet und sich dadurch von der Krokonsäure, deren Salze gelb gefärbt sind, wesentlich unterscheidet. HELLER nennt diese Säure »Rhodizonsäure« und nimmt an, dass sich dieselbe unter dem Einfluss von Alkali und Luft in Krokonsäure und Oxalsäure spalte. Da die Bildung von Oxalsäure durch spätere Untersuchungen widerlegt wurde, sind die von HELLER hauptsächlich auf diese Zersetzung gestützten Formeln unrichtig.

Als rhodizonsaures Kali beschreibt HELLER ein roth gefärbtes Produkt, welches er durch successive Behandlung des rohen Kohlenoxydkaliums mit starkem und mit verdünntem Weingeist erhielt. Aus der von ihm gegebenen Beschreibung der freien Rhodizonsäure geht hervor, dass er das Tetraoxychinon (siehe unten) in Händen hatte. Eine später von WILL ausgeführte Untersuchung der Rhodizonsäure war ebensowenig im Stande, Aufschluss über die chemische Natur derselben zu geben. Auch von WERNER (12), THAULOW (13), BRODIE (3) und WILL (11) wurde über die Rhodizonsäure gearbeitet.

Eine sehr ausführliche, im Jahre 1862 publicirte Arbeit über das Kohlenoxydkalium und seine Umwandlungsprodukte verdanken wir JOSEPH LERCH (14). Dieser Chemiker hat das Kohlenoxydkalium in seinen verschiedenen Oxydationsstadien untersucht und daraus eine ganze Reihe von verschiedenen Körpern dargestellt.

Durch Behandlung des frischen Kohlenoxydkaliums mit Salzsäure erhielt er zunächst eine farblose Substanz, die er als Trihydrocarboxylsäure bezeichnete. Die Analysen dieses Körpers führten zu der einfachsten Formel CHO, und LERCH sah sich veranlasst, mit Rücksicht auf die schliessliche Umwandlung desselben in Krokonsäure, die Molekularformel $C_{10}H_{10}O_{10}$ anzunehmen.

Durch allmähliche Oxydation des Kohlenoxydkaliums, in welchem er die Kaliumverbindung der Trihydrocarboxylsäure annimmt, erhielt LERCH drei weitere Säuren, welche er als Dihydrocarboxylsäure, Hydrocarboxylsäure und Carboxylsäure bezeichnet. Alle diese Körper gehen bei der Oxydation mit Salpetersäure oder Chlor in eine als Oxycarboxylsäure bezeichnete Substanz, durch Oxydation in alkalischer Lösung in Krokonsäure über.

Die Resultate der LERCH'schen Arbeit haben erst 23 Jahre später die volle Bestätigung gefunden und die nachfolgenden Untersuchungen haben gezeigt, dass LERCH die meisten dieser Körper richtig analysirt hatte, obwohl ihm für eine richtige Interpretation dieser Analysen der Schlüssel fehlte.

Erst im Jahre 1885 sollte eine in ganz anderer Richtung unternommene Arbeit über das dunkle Kapitel des Kohlenoxydkaliums Licht verbreiten. NIETZKI und BENCKISER (15) stellten, vom Hydrochinon ausgehend, das Hexaoxybenzol und durch Oxydation desselben eine Reihe von hydroxylirten Chinonen dar. Der Umstand, dass diese Körper durch alkalische Oxydation schliesslich in die sehr charakteristische und leicht zu erkennende Krokonsäure übergingen, führte zu der Erkenntniss, dass dieselben mit den von LERCH beschriebenen, oben erwähnten Substanzen identisch sind.

Digitized by Google

Der Weg, welchen NIETZKI und BENCKISER zur Darstellung des Hexaoxybenzols und der davon abgeleiteten Substanzen einschlugen, war folgender:

Nitranilsäure (16) (s. Bd. II, pag. 605), welche sich leicht durch Behandlung des Diacetylhydrochinons mit Salpeterschwefelsäure darstellen lässt, geht bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure in Diamidotetroxybenzol, $(C_6(OH)_4(NH_2)_2$, über. Durch Eintragen des Chlorhydrats dieser Base in concentrirte Salpetersäure entsteht eine Verbindung, welche der Formel $C_6H_{16}O_{14}$ entsprechend zusammengesetzt ist und welche sich mit der von LERCH unter dem Namen Oxycarboxylsäure beschriebenen, und durch Behandlung seiner Kohlenoxydsäuren mit Salpetersäure oder Chlor dargestellten Substanz als identisch erwies.

Dieser Körper geht bei der Reduction mit Zinnchlorür in Hexaoxybenzol über.

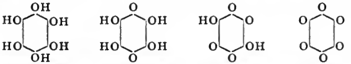
Das Hexaoxybenzol hat sich als identisch mit der Trihydrocarboxylsäure von LERCH erwiesen. Da dieser Körper durch Behandlung von frischem Kohlenoxydkalium mit Salzsäure gewonnen wurde, so unterliegt es keinem Zweifel, dass Letzteres die Kaliumverbindung des Hexaoxybenzols fertig gebildet enthält.

Die Bildung des Kohlenoxydkaliums ist dadurch als direkte Synthese eines Benzolderivats erkannt worden, welche nach folgendem Schema verlaufen muss (4).

$$6CO + 6K = C_6(OK)_6$$

Hexaoxybenzolkalium.

Das Hexaoxybenzol besitzt gleich dem Hydrochinon die Neigung seine Hydroxylwasserstoffe abzustossen und in ein Chinon überzugehen. Da es aber drei Paare von Hydroxylgruppen enthält, welche zu einander in der für die Chinonbildung günstigen Parastellung stehen, so sind hier drei Klassen von Chinonen möglich, je nachdem zwei, vier, oder alle sechs Wasserstoffatome abgestossen werden:



Hexaoxybenzol — Tetraoxychinon — Dioxydichinoyl — Trichinoyl.

Diese Körper sind sämmtlich sowohl aus dem Kohlenoxydkalium als aus Hydrochinon dargestellt worden.

Die im Kohlenoxydkalium enthaltene Verbindung $C_6(OK)_6$ zeigt grosse Neigung sich an der Luft zu oxydiren und dabei Kalium zu verlieren.

Mit Weingeist behandeltes Kohlenoxydkalium färbt sich an der Luft zunächst dunkelgrün und enthält in diesem Stadium das Tetraoxychinon (Dihydrocarboxylsäure von LERCH). Durch weitere Oxydation an der Luft entsteht die rothgefärbte, unter dem Namen des rhodizonsauren Kalis bekannte Verbindung, welche nichts anderes ist, als das Kaliumsalz des Dioxydichinoyls, $C_6(OK)_2O_4$. Durch Behandlung aller dieser Körper mit Salpetersäure oder Chlor entsteht schliesslich das Trichinoyl, C_6O_6. Dieser Körper ist bisher nicht im freien Zustande bekannt und existirt nur in Form seines Hydrats, $C_6H_{16}O_{14} = C_6O_6 + 8H_2O$ (Oxycarboxylsäure von LERCH). Es konnten jedoch wasserfreie Derivate desselben dargestellt werden.

Unterwirft man Hexaoxybenzol, Tetraoxychinon oder Dioxydichinoyl einer weiter gehenden Oxydation in alkalischer Lösung, so entsteht unter Abspaltung von Kohlenstoff die Krokonsäure, $C_5H_2O_5$, ein Körper, in welchem nach allen bis jetzt vorliegenden Thatsachen ein fünfgliedriger Kohlenstoffring angenommen werden muss.

1. Hexaoxybenzol, $C_6(OH)_6$ (Trihydrocarboxylsäure von Lerch) (14, 15). Das Hexaoxybenzol kommt in Form seiner Kaliumverbindung im frisch bereiteten Kohlenoxydkalium vor (14). Aus dem mit Alkohol behandelten, meist schon etwas oxydirten Kohlenoxydkalium gewinnt man es durch Einwirkung stark saurer Zinnchlorürlösung, oder mit Schwefelwasserstoff in saurer Lösung. Es ist dieses der einfachste und schnellste Weg zur Gewinnung kleiner Mengen Hexaoxybenzol (17).

Znr Darstellung grösserer Mengen trägt man Trichinoyl-Hydrat (aus Diamidotetroxybenzol erhalten) in eine Lösung von Zinnehlorür in eoneentrirter Salzsäure ein. Die in dem einen oder anderen Falle (15) ausgeschiedenen Krystalle werden unter Zusatz von wenig Zinnehlorür und Salzsäure in heissem Wasser gelöst, und die Lösung mit einem Uebersehuss coneentrirter Salzsäure versetzt (15), oder besser mit Salzsäuregas gesättigt.

Das Hexaoxybenzol bildet im reinen Zustande farblose, seidenglänzende, meist aber etwas grau gefärbte Nadeln, welche nicht unzersetzt schmelzen, sich in kaltem Wasser, Alkohol und Aether wenig, in heissem Wasser ziemlich reichlich lösen. Es krystallisirt aus der wässrigen Lösung schwierig, wird aber durch concentrirte Salzsäure völlig daraus abgeschieden.

Die Lösungen des Hexaoxybenzols färben sich an der Luft schnell röthlich und scheiden bei längerem Stehen Tetroxychinon ab (14). Eisenchlorid färbt sie vorübergehend violett. Silber, Kupfer und Goldlösungen werden reducirt. Verdünnte Lösungen des Körpers werden durch die geringste Spur eines Alkali (sogar durch Brunnenwasser) gelbroth gefärbt (14, 15). Ein Zusatz von freien oder kohlensauren Alkalien zur concentrirten Lösung bewirkt an der Luft sofort eine Ausscheidung der dunkel gefärbten, krystallinischen Tetroxychinonsalze (15). Durch Salzsäure ausgefälltes Hexaoxybenzol lässt sich über Kalk ohne Veränderung trocknen und zeigt auch bei 100° wenig Neigung zur Oxydation. Bei der Destillation mit Zinkstaub giebt es Benzol und Spuren von Diphenyl (15). Phosphorpentachlorid wirkt erst bei höherer Temperatur ein, und bildet Perchloräthan aber kein Perchlorbenzol (15). Essigsäureanhydrid führt es bei Gegenwart von trocknem Natriumacetat in das Hexaacetylderivat über (15).

Hexaacetat, $C_6(OC_2H_3O)_6$. Entsteht aus Hexaoxybenzol dureh Kochen mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat. Unlöslieh in Wasser und Alkohol, krystallisirt aus Eisessig in essigsäurehaltigen, farblosen Prismen. Schmilzt bei 203° unter Verlust der Krystallessigsäure nnd erstarrt beim Erkalten zu einer farblosen, krystallinischen Masse (15).

2. Tetroxychinon, $C_6(OH)_4O_2$ (Dihydrocarboxylsäure von Lerch. Rhodizonsäure von Heller) (14, 15, 9).

Das Tetroxychinon entsteht durch Behandlung des an der Luft grün gefärbten Kohlenoxydkaliums (14) mit verdünnter Salzsäure, seine Natriumverbindung entsteht am leichtesten durch Oxydation einer mit Natriumcarbonat versetzten wässrigen Lösung von Hexaoxybenzol an der Luft (15). Es wird ferner durch andauerndes Erwärmen des Trichinoyls, sowie des Dioxydichinoyls mit wässriger schwefliger Säure erhalten.

Das freie Tetroxychinon krystallisirt aus heissem Wasser in ziemlich grossen Krystallblättchen, welche im durchfallenden Lichte gelb, in auffallendem fast schwarz mit stahlblauem Reflex erscheinen.

Es ist in kaltem Wasser schwierig, in heissem leicht mit röthlich violetter Farbe löslich, wird jedoch durch längeres Kochen zersetzt. Alkohol löst es leicht.

Das Tetroxychinon ist eine starke zweibasische Säure, welche Kohlensäure und Essigsäure aus ihren Salzen austreibt (15).

Das Natronsalz, $C_6(NaO)_2(OH)_2O_2$, bildet grünschillernde, sternförmig

gruppirte Nädelchen, welche in Wasser schwierig mit rothgelber Farbe löslich sind (15). Mit Barium-, Blei- und Calciumsalzen erzeugt es dunkelrothe, in Essigsäure unlösliche Niederschläge.

Baryumsalz, $C_6BaH_2O_6$. Dunkelrother Niederschlag, in verdünnter Salzsäure schwer löslich. Die Farbe (und wohl auch die Zusammensetzung) des Baryumsalzes ist je nach dem Säuregehalt und der Concentration der Lösung verschieden und variirt vom lebhaften Carminroth bis zur Färbung des Eisenoxyds.

Versetzt man eine alkoholische Tetroxychinonlösung mit alkoholischer Kalilauge, so entsteht ein dunkelgrüner, vermuthlich das Tetrakaliumsalz enthaltender Niederschlag, welcher sich an der Luft unter Bildung von Dioxydichinoylkalium (rhodizonsaurem Kali) schnell roth färbt. Alle Salze des Tetroxychinons lösen sich in heisser verdünnter Salzsäure mit röthlich violetter Farbe, und beim Erkalten scheidet sich die Säure in den oben beschriebenen charakteristischen Krystallen aus. (Unterschied von den sonst sehr ähnlichen Salzen des Dioxydichinoyls).

3. Dioxydichinoyl, Rhodizonsäure, $C_6(OH)_2O_4$ (15). (Carboxylsäure von Lerch. Rhodizonsäure von Will und Lerch) (14, 11).

Lässt man mit verdünntem Alkohol ausgewaschenes Kohlenoxydkalium einige Zeit an der Luft liegen, so nimmt es eine rothe, dem geglühten Eisenoxyd ähnliche Farbe an. Dieses Produkt ist das rhodizonsaure Kali von Heller (10), Will (11) und Lerch (14). Der Körper löst sich in verdünnter Salzsäure fast farblos und die Lösung scheidet auch nach längerem Stehen keine Krystalle ab. (Unterschied vom Tetroxychinonkalium).

Die freie Rhodizonsäure (Dioxydichinoyl) ist bis jetzt wenig bekannt. Man erhält sie durch Zerlegung des Baryumsalzes mit Schwefelsäure und rasches Verdampfen der Lösung in Form von farblosen, leicht löslichen Blättchen, vermuthlich im Zustande ihres Hydrats (4). Wird die wässrige Lösung in grösseren Mengen eingedampft, so findet Zersetzung und theilweise Reduktion zu Tetroxychinon statt, welches sich in dunkeln Krystallen ausscheidet.

Durch dieses Verhalten ist es erklärlich, dass Heller (9) aus rhodizonsaurem Kali Tetroxychinon erhielt und es als freie Rhodizonsäure beschreibt.

Lerch beschreibt unter dem Namen der carboxylsauren Salze eine Reihe von Verbindungen, welche mit den unten beschriebenen Dioxydichinoylsalzen in Eigenschaften und Zusammensetzung völlig übereinstimmen. Er betrachtet das durch Wasser (wohl nur in seinem Aussehen) veränderte carboxylsaure Kalium als rhodizonsaures Kali. Nach seiner Auffassung geht die Carboxylsäure in Rhodizonsäure über, sobald sie durch Salzsäure in Freiheit gesetzt wird. Die Rhodizonsäure beschreibt er als in langen, farblosen Prismen krystallisirend. Nietzki und Benckiser konnten die Rhodizonsäure nur mit den oben angegebenen Eigenschaften erhalten, und es ist wohl anzunehmen, das Lerch ein Zersetzungsprodukt derselben, vielleicht auf irgend eine Weise durch Reduction entstandenes Hexaoxybenzol, in Händen hatte. Lerch scheint diesen Körper übrigens nur einmal und in kleinen Mengen erhalten zu haben.

Das Dioxydichinoyl bildet gut charakterisirte Salze, welche denen des Tetraoxychinons ähnlich sind, sich aber von diesen durch grössere Krystallisationsfähigkeit unterscheiden.

Die Alkalisalze sind in Wasser schwierig mit gelbrother Farbe löslich, unlöslich in Weingeist. Sie lösen sich leicht ohne Färbung in verdünnten Säuren und krystallisiren beim Uebersättigen mit dem entsprechenden Alkalicarbonat

wieder heraus. Ueberschüssige Alkalilauge spaltet sie in Krokonsäurehydrür und Kohlensäure. Die meisten alkalischen Erden, Erd- und Schwermetalle bilden mit dem Körper lebhaft rothe oder violett gefärbte, unlösliche Salze, welche kaum von constanter Zusammensetzung zu erhalten sind.

Ausser der oben erwähnten Bildung durch Oxydation der Tetroxychinonsalze (Kohlenoxydkalium) entsteht die Rhodizonsäure leicht durch Reduction des Trichinoylhydrats mit wässriger Schwefligsäurelösung. Durch anhaltendes Erwärmen mit diesem Reagens wird sie weiter zu Tetroxychinon reducirt.

Zinnchlorür führt sie in Hexaoxybenzol, Salpetersäure in Trichinoylhydrat über.

Natriumsalz, $C_6(NaO)_2O_4$. Dieses Salz kommt in zwei verschiedenen Krystallmodifikationen vor. Uebersättigt man eine wässrige Rhodizonsäurelösung mit Natriumcarbonatlösung, so scheiden sich zunächst lange, violettschimmernde Nadeln aus, welche im durchfallenden Licht orangegelb erscheinen. Diese Krystalle verwandeln sich in der Flüssigkeit im Laufe einiger Stunden in kleine, grünglänzende Octaëder. Löst man die letztere Form in verdünnter Salzsäure und übersättigt mit Natriumcarbonat, so werden wieder die vorerwähnten violetten Nadeln erhalten. Beide Modifikationen sind krystallwasserfrei (15).

Kaliumsalz, $C_6(KO)_2O_4$ (4). Durch Uebersättigen einer wässrigen Rhodizonsäurelösung mit Kaliumcarbonat erhält man das Salz in kleinen, graphitschwarzen Krystallen, welche sich zu einem rothen Pulver zerreiben lassen. Versetzt man die warme wässrige Lösung mit Alkohol, so wird das Salz in Form eines eisenoxydrothen Pulvers abgeschieden und ist dann dem aus Kohlenoxydkalium erhaltenen rohen rhodizonsaurem Kalium ähnlich. Aus letzterem Produkt kann das Salz durch Auflösen in verdünnter Salzsäure und Uebersättigen der Lösung mit Kaliumcarbonat krystallinisch und rein erhalten werden.

Baryumsalz. Versetzt man die wässrige Lösung eines Rhodizonats mit Chlorbaryum, so fällt ein dunkelrother Niederschlag aus. Säuert man die Lösung vorher mit Essigsäure an, so ist die erhaltene Fällung zuerst bräunlichroth, nimmt aber nach kurzer Zeit eine prachtvolle Eosinfarbe an und wird bei längerem Stehen krystallinisch. In verdünnter Salzsäure ist die Verbindung schwer löslich.

Diese Niederschläge enthalten meist einen Ueberschuss von Chlorbaryum, welches durch Auswaschen nicht zu entfernen ist (14, 15).

Die Calcium-, Blei- und Silberverbindungen sind ebenfalls unlöslich, roth oder violett gefärbt.

Dioxychinontolazin, $C_6O_2(OH)_2\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_3CH_3$ (18). Versetzt man die Lösung eines rhodizonsauren Salzes in verdünnter Salzsäure mit einer Lösung von salzsaurem Orthotoluylendiamin, so entsteht ein brauner, gallertartiger Niederschlag, welcher in Alkalien mit schön violetter Farbe löslich ist.

Der Körper ist in kaltem Wasser unlöslich, etwas löslich in heissem, leichter in Alkohol und Eisessig. Aus Letzterem krystallisirt er in braunen Nadeln. Concentrirte Salpetersäure oxydirt ihn zu

Dichinoyltolazin, $C_6O_4\langle{}^{N}_{N}\rangle C_6H_3CH_3 + 2H_2O$ (18). Dieser Körper, welcher nur als Hydrat bekannt ist, bildet gelbe, in kaltem Wasser wenig, in heissem leichter lösliche Nadeln. Durch Kochen mit Wasser wird er zersetzt, schweflige Säure reducirt ihn zu Dioxychinontolazin.

Bei Behandlung der rhodizonsauren Salze mit Orthotoluylendiamin in neutraler Lösung treten drei Moleküle der letzteren Base in die Rhodizonsäure ein.

Digitized by Google

Der entstandene, nicht näher untersuchte Körper geht bei der Oxydation in Benzoltritolazin (siehe bei Trichinoyl) über (18).

Unter dem Namen »Hydrocarboxylsäure« beschrieb LERCH (14) eine Verbindung, welche er zufällig aus schwach oxydirtem Kohlenoxydkalium durch Behandlung mit alkoholischer Salzsäure erhielt.

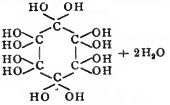
Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in granatrothen Prismen, zerfällt jedoch bei der Berührung mit Wasser in Rhodizonsäure und Dihydrocarboxylsäure (Tetroxychinon).

LERCH erhielt diesen Körper nur einmal in kleiner Quantität. NIETZKI und BENCKISER konnten ihn nicht wieder darstellen.

4. Trichinoylhydrat, $C_6O_6 + 8H_2O$ (Oxycarboxylsäure von LERCH (14, 15). Entsteht durch Behandlung des Hexaoxybenzols, Tetraoxychinons, der Rhodizonsäure, sowie des Diamidotetroxybenzols mit Salpetersäure oder Chlor. Man stellt den Körper am besten durch Eintragen des salzsauren Diamidotetroxybenzols in die dreifache Menge Salpetersäure von 1·40 spec. Gew. dar. Bei dieser Operation ist gute Kühlung zu beobachten. Das Trichinoyl scheidet sich in Form eines schweren, farblosen, aus kleinen Nadeln bestehenden Krystallpulvers aus und kann durch Krystallisation aus auf ca. 50° erwärmter verdünnter Salpetersäure rein erhalten werden. Das Rohprodukt ist meist mit geringen Mengen einer stickstoffhaltigen, farblosen Substanz (wahrscheinlich $C_6(NH)_2O_4$) verunreinigt (17).

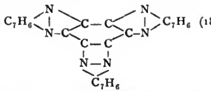
Das Trichinoylhydrat entspricht seiner Zusammensetzung nach der Formel $C_6H_{16}O_{14}$. Es kann ohne Veränderung auf ca. 60° erhitzt werden. Gegen 80° färbt es sich gelblich und schmilzt gegen 100° unter Schäumen und Entweichen von Kohlensäure und Wasser. Der Rückstand enthält Tetraoxychinon [und Rhodizonsäure (?)].

Beim Kochen mit Wasser wird es ebenfalls unter Entwicklung von Kohlensäure und Bildung von Tetroxychinon und Rhodizonsäure zersetzt. Concentrirte Schwefligsäurelösung verwandelt es in der Kälte allmählich in Rhodizonsäure, bei längerem Erwärmen wird schliesslich Tetroxychinon gebildet. Saure Zinnchlorürlösung führt es in Hexaoxybenzol über (15). Dass der Körper als Hydrat des tertiären Chinons, C_6O_6, aufzufassen ist, geht schon aus dem Umstande hervor, dass er durch successive Reduction in Dioxydichinoyl, Tetroxychinon und Hexaoxybenzol übergeht und in umgekehrter Richtung aus diesen Körpern durch Oxydation entsteht (15). Einen noch sichereren Beweis für seine Constitution liefert die Existenz des unten beschriebenen Benzoltriazins. Dem Körper fehlt jedoch die für die Chinone sonst so charakteristische Färbung und es ist wohl anzunehmen, dass ein Theil der Wassermoleküle hier derart mit Chinonsauerstoff combinirt ist, dass zwei an einem Kohlenstoff gebundene Hydroxylgruppen entstehen. Dem Trichinoylhydrat würde alsdann die Formel

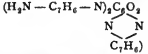


zukommen.

Die Farblosigkeit der freien Rhodizonsäure lässt vermuthen, dass dieselbe ebenfalls als Hydrat besteht.

Benzoltritolazin, $C_{27}H_{18}N_6$ =  (18).

Dieser Körper steht zum Trichinoyl in derselben Beziehung wie das Phenazin, , zu dem noch unbekannten Orthochinon. Hier sind drei benachbarte Sauerstoffpaare durch ebensoviel Reste des Orthotoluylendiamins vertreten. Man erhält die Verbindung durch Einwirkung von Orthotoluylendiamin auf das oben beschriebene Dichinoyltolazin, sowie durch Oxydation einer durch Behandlung von Rhodizonsäure mit Orthotoluylendiamin in neutraler Lösung erhaltenen, aber noch nicht analysirten Verbindung (18) (vermuthlich:



Der Körper ist unlöslich in Wasser und Aether. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt er in gelblichen Nädelchen, aus Chloroform in langen, schwefelgelben Nadeln, welche 1 Mol. Krystallchloroform enthalten. Letzteres entweicht erst gegen 160° vollständig. In concentrirten Säuren löst er sich mit orangegelber Farbe, wird jedoch durch Wasser daraus unverändert abgeschieden. Durch saure Zinnchlorürlösung wird es in eine um 4 Wasserstoffatome reichere, leicht oxydirbare, dunkelgrüne Substanz übergeführt (18).

5. Krokonsäure. $C_5H_2O_5$ (7, 8, 9, 10, 11, 14, 15, 19, 20).

Wie schon oben bemerkt, geht das Kohlenoxydkalium bei Gegenwart von freiem Alkali durch Oxydation schliesslich in die von GMELIN (1825) entdeckte Krokonsäure über (7).

Nach Versuchen von NIETZKI und BENCKISER (15) ist die Krokonsäure das Endprodukt einer alkalischen Oxydation der meisten Hexabenzolderivate, so der sämmtlichen Hexaoxyderivate, ausserdem aber des Diamidotetroxybenzols, des Nitroamidotetroxybenzols, sowie des Nitroamidodioxychinons (15).

Bei der successiven Oxydation des im Kohlenoxydkalinm enthaltenen Hexaoxybenzols zu Krokonsäure muss die Rhodizonsäure, $C_6(OH)_2O_4$, als letztes Zwischenprodukt angesehen werden.

Neuere Untersuchungen von NIETZKI haben ergeben, dass die Rhodizonsäure, wenn man sie bei Ausschluss des Luftsauerstoffs mit Alkali behandelt, glatt in Krokonsäurehydrür und Kohlensäure gespalten wird, eine Reaction, welche nach folgendem Schema verläuft:

$$C_6H_2O_6 + H_2O = C_5H_4O_5 + CO_2.$$

Das Krokonsäurehydrür (s. u.) geht bei der Oxydation unter Wasserstoffabspaltung in Krokonsäure über.

Bei der Bildung der Krokonsäure aus den oben erwähnten stickstoffhaltigen Körpern wird der Stickstoff theilweise als Ammoniak zum andern Theil gemeinschaftlich mit dem Kohlenstoff als Blausäure abgespalten.

Es ist zweckmässig, die Wasserstoffentziehung durch ein gelindes Oxydationsmittel, z. B. Blei- oder Mangansuperoxyd, zu bewirken.

Digitized by Google

Das beste Material zur Darstellung der Krokonsäureverbindungen ist das salzsaure Diamidotetroxybenzol.

Man kocht 1 Thl. dieses Salzes (in 60 Thln. Wasser gelöst) unter Zusatz von 4 Thln. Kaliumcarbonat und 3 Thln. gefälltem Mangansuperoxyd, bis die Flüssigkeit hellgelb erscheint. Aus der abfiltrirten und mit Salzsäure angesäuerten Lösung wird durch Zusatz von Chlorbaryum die Krokonsäure in Form des schwerlöslichen Baryumsalzes abgeschieden. Der Stickstoff des Diamidotetroxybenzols tritt theilweise als Ammoniak, zum Theil auch mit dem Kohlenstoff in Form von Blausäure aus (19).

Die freie Krokonsäure erhält man am besten durch Zersetzen des Baryumsalzes mit Schwefelsäure oder des Silbersalzes mit Salzsäure. Sie ist in Wasser leicht mit hellgelber Farbe löslich und krystallisirt aus der ziemlich concentrirten Lösung in langen, dunkelgelben Prismen, welche 3 Mol. Krystallwasser enthalten (11). Diese Krystalle besitzen einen bläulichen Flächenschimmer und verlieren ihr Wasser schon beim Liegen an der Luft unter Verwitterung.

Versetzt man eine wässrige, nicht zu verdünnte Krokonsäurelösung mit concentrirter Salzsäure, oder leitet man Salzsäuregas in dieselbe, so scheidet sich wasserfreie Krokonsäure in Form von braungelben Blättern ab (17).

Die Krokonsäure ist eine starke zweibasische Säure und bildet gut krystallisirbare, meist gelb gefärbte Salze. Die Salze der Alkalien sind in Wasser leicht löslich, die der Erdalkalien, Erden und Schwermetalle meist schwerlöslich.

Durch die meisten Reductionsmittel wird die Krokonsäure nach Art der Chinone entfärbt, Oxydation an der Luft stellt sie jedoch wieder her (19). Jodwasserstoffsäure führt sie in eine eigenthümliche Verbindung, das Krokonsäurehydrürs (14, 19) über. Schwefelwasserstoff erzeugt Thiokrokonsäure (14, 19), Salpetersäure oder Chlor Leukonsäure (11, 14, 19)). Nach Art der Chinone und Ketone reagirt sie auf Hydroxylamin, Hydrazine und Orthodiamine (19, 20).

Salze der Krokonsäure (7, 8, 11, 14, 19).

Kaliumsalz, $C_5K_2O_5$, krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser in langen, orangegelben Nadeln, welche an der Luft unter Wasserverlust schwefelgelb werden. Das Salz verglimmt beim starken Erhitzen, selbst bei Luftabschluss. In Wasser ist es ziemlich leicht löslich, schwieriger in verdünnter Kalilauge. In Alkohol ist es unlöslich.

Die heiss gesättigte wässrige Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Erhitzt man das Salz mit einer zur Lösung unzureichenden Wassermenge, so werden die Krystalle unter Wasserverlust hellgelb.

Saures Kaliumsalz, C_5KHO_5 (19). Entsteht durch Zusatz von ½ Mol. Schwefelsäure oder überschüssiger Salzsäure zur Lösung des neutralen Salzes. Bildet wasserfreie, bräunlich gelbe, blauschillernde Nadeln (8, 19).

Kalinatronsalz, C_5KNaO_5 (19), entsteht durch Zusatz von Natronlauge zur Lösung des neutralen Kaliumsalzes. Wasserhaltige, hellgelbe, rhombische Blättchen, welche beim Trocknen unter Wasserverlust orangeroth werden.

Natriumsalz, $C_5Na_2O_5$ (8). Wasserhaltige, goldgelbe Nadeln mit Blauschiller (11).

Ammoniumsalz, $C_5(NH_4)O_5$. Wasserfreie, gelbe Nadeln (17).

Baryumsalz, $C_5BrO_5 + 3H_2O$. Gelbe, in Wasser und Salzsäure unlösliche Blättchen. (Für die Krokonsäure besonders charakteristische Verbindung.) Das Strontiumsalz ist nach HELLER in Wasser löslich (8).

Bleisalz, $C_5PbO_5 + 2H_2O$, gelber, unlöslicher Niederschlag (8).

Silbersalz, $C_5Ag_2O_5$. Orangerother Niederschlag, etwas löslich in Wasser, unlöslich in Silbernitratlösung (8, 14).

Kupfersalz, $C_5CuO_5 + 2H_2O$. In kaltem Wasser schwierig, in heissem leichter mit gelber Farbe lösliche, braune Krystalle, welche einen stark ausgeprägten blauen Flächenschimmer zeigen. Diese Verbindung ist für die Krokonsäure besonders charakteristisch.

Anilinsalz, $C_5O_5(C_6H_7N)_2$ (20), fällt beim Vermischen der Lösungen von krokonsauren Salzen und salzsaurem Anilin in gelben Blättchen aus. Bei längerem Aufbewahren geht es unter Wasserverlust in das Dianilid über (17).

Hydrokrokonsäure, $C_5H_4O_5$ (19). Krokonsäurelösungen werden durch concentrirte schweflige Säure entfärbt und die von Letzterer verbrauchte Menge (1 Molekül) zeigt, dass für die Bildung der Hydrosäure 1 Wasserstoffmolekül nöthig ist.

Die Hydrokrokonsäure fällt Chlorbaryumlösung nicht. Beim Erhitzen, beim Stehen an der Luft, sowie beim Uebersättigen mit Alkali geht sie wieder in Krokonsäure über.

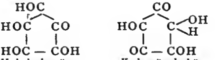
Krokonsäurehydrür (Hydrokrokonsäure von Lerch) $C_5H_4O_5$ (14, 19, 21). Diese der vorigen isomere Verbindung wurde zuerst von Lerch (14) durch Behandlung der Krokonsäure mit Jodwasserstoffsäure erhalten. Nietzki und Benckiser sahen sich durch den bei der Analyse des Baryumsalzes gefundenen niedrigen Wasserstoffgehalt veranlasst die wasserstoffärmere Formel, $C_{10}H_3O_{10}$, als richtig anzunehmen. Die unlängst von Nietzki gemachte Beobachtung (21), dass die Rhodizonsäure bei der Behandlung mit concentrirter Alkalilauge selbst bei Luftabschluss in Krokonsäurehydrür übergeht, spricht für die Richtigkeit der älteren Formel. Diese Bildung kann nur nach der Gleichung:

$$C_6H_2O_6 + H_2O = C_5H_4O_5 + CO_2$$

verlaufen.

Zum Unterschied von der oben beschriebenen Hydrokrokonsäure besitzt der Körper nicht die Eigenschaften eines Hydrochinons, sondern diejenigen eines Chinons. Die Salze sind stärker gefärbt als diejenigen der Krokonsäure. Es ist daher wahrscheinlich, dass die Wasserstoffanlagerung sich hier nicht, wie bei der Hydrokrokonsäure, auf die Chinongruppe, sondern auf die in der Krokonsäure enthaltene einzelne Ketongruppe erstreckt, welche in den Complex $= C\langle{}^{OH}_{H}$ verwandelt wird.

Das Krokonsäurehydrür wäre demnach eine dem Benzhydrol und Anthranol analoge Verbindung. Der Unterschied der beiden Isomeren wird durch nachstehendes Schema verdeutlicht:



Hydrokrokonsäure — Krokonsäurehydrür.

Für die Darstellung der Verbindung erwärmt man krokonsaures Kalium so lange mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, bis eine Probe durch Chlorbaryumlösung nicht mehr gefällt wird. Man entfernt darauf das abgeschiedene Jod durch Zusatz von schwefliger Säure und fügt einen Ueberschuss von Chlorbaryumlösung hinzu. Das ausgeschiedene Baryumsulfat wird abfiltrirt und darauf durch Neutralisiren mit Ammoniak das Baryumsalz des Krokonsäurehydrürs gefällt.

Man löst das Salz in verdünnter Essigsäure und fällt es durch Ammoniak unter Zusatz von Chlorbaryum.

Das freie Krokonsäurehydrür ist wenig bekannt. Zersetzt man das Baryumsalz mit verdünnter Schwefelsäure, so scheidet es sich aus der schwefelsäurehaltigen Lösung in hellgelben Blättern ab (17).

Baryumsalz, $C_5H_2O_5Ba + 2H_2O$ (14, 19, 21). Fällt auf Zusatz von Ammoniak und Chlorbaryum zu der Lösung der Säure in Form von orangegelben Flocken aus, welche sich leicht in verdünnter Essigsäure lösen. Beim Waschen mit Wasser wird es krystallinisch und dann selbst in Salzsäure schwer löslich

Das Kaliumsalz (14) bildet rothe, bläulich schimmernde Nadeln, welche sich an der Luft schnell zu Kaliumkrokonat oxydiren.

Thiokrokonsäure, $C_5H_2O_4S$ [Hydrothiokrokonsäure von Lerch (14, 19)]. Leitet man in eine wässrige Lösung von Krokonsäure Schwefelwasserstoff, so scheidet sich Schwefel aus und die Lösung nimmt eine schwach röthlichgelbe Farbe an. Beim Uebersättigen mit Kalilauge färbt sie sich blutroth, und auf vorsichtigen Zusatz von Alkohol krystallisiren grünschillernde, granatrothe Nadeln (14). Dieses Salz ist von krokonsaurem Kalium nicht frei zu erhalten (18). Versetzt man die angesäuerte Lösung mit Chlorbaryum, so fällt zunächst die vorhandene Krokonsäure als Baryumkrokonat aus.

Auf Zusatz von Natriumacetat scheidet sich das Baryumsalz der Thiokrokonsäure, $C_5O_4SBa + 2H_2O$, in Form von braungelben Flocken ab, welche sich nach einiger Zeit in violettschimmernde Krystalle verwandeln und dann in verdünnter Salzsäure unlöslich werden (19).

Krokonaminsäure, $C_5O_2NH(OH)_2$ (20). Das Ammoniumsalz dieser Säure entsteht beim Erwärmen des unten beschriebenen Krokonsäure-Dianilids mit wässrigem Ammoniak.

$C_5O_4H_2NNH_4$. Schöne rothe Prismen mit bläulichem Flächenschimmer. Das zweibasische Ammoniumsalz bildet hellgelbe Blättchen (17).

$(C_5H_2O_4N)_2Ba + 3H_2O$. Gelbe, in Wasser unlösliche Nädelchen.

$C_5H_2O_4OAg$. Wasserhaltige, goldgelbe, schwerlösliche Nadeln, welche bei 100° unter Rothfärbung wasserfrei werden.

Phenylhydrazid der Krokonsäure (20), $C_5H_2O_4 = N - NHC_6H_5$. Scheidet sich beim Vermischen wässriger Lösungen von Krokonsäure und salzsaurem Phenylhydrazin in orangegelben Nädelchen aus.

Unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol, nicht unter 300° schmelzbar. Zweibasische Säure.

Kaliumsalz, $C_{11}H_6N_2O_4K_2$. Fast schwarze, kupferglänzende Nadeln, in Wasser leicht mit brauner Farbe löslich, schwer löslich in Kalilauge, sowie in Alkohol (20).

Krokonsäure-Dianilid. $C_5H_2O_3 = (NC_6H_5)_2$ (20). Dieser Körper entsteht durch Erhitzen des Anilinkrokonats in wässriger oder alkoholischer Lösung, sowie durch Erwärmen der Lösung eines löslichen Krokonsäuresalzes mit salzsaurem Anilin.

Feine, mennigrothe Nadeln, schwerlöslich in Wasser, Alkohol und Eisessig, leicht löslich in Anilin.

Löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Die Lösung zersetzt sich beim Erwärmen. Kali- und Natronhydrat führt zur Rückbildung von Krokonaten. Ammoniak bildet das Ammonsalz der Krokonaminsäure [s. o. (20)].

Krokonsäure-Tolazin, $C_5H_2O_3\left\langle\begin{smallmatrix}N\\|\\N\end{smallmatrix}\right\rangle C_6H_3CH_3$ (20). Scheidet sich beim Vermischen der wässrigen Lösung eines löslichen Krokonats mit salzsaurem Orthotoluylendiamin in Form von grünschillernden, fast schwarzen Nadeln aus. In indifferenten Lösungsmitteln fast unlöslich, löst sich mit brauner Farbe in Alkalien und bildet zweisäurige Salze.

$C_{12}H_6N_2O_3K_2$. Krystallisirt in wasserhaltigen, schwarzen Nadeln, welche erst bei 140° wasserfrei werden (20).

Durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf das Ammoniumkrokonat bei 100—120° entsteht ein schwarzer, in allen Lösungsmitteln unlöslicher, krystallinischer Körper, welcher der Formel $C_5H_3N_3H_2$ entsprechend zusammengesetzt zu sein scheint. Dieser Körper könnte ein Triimid der Leukonsäure (s. unten) sein (20).

Die Einwirkungsprodukte des Hydroxylamins auf Krokonsäure sind mit Sicherheit Derivate der Leukonsäure und daher bei dieser beschrieben.

6. Leukonsäure, $C_5O_5 + 4H_2O$ oder $5H_2O$ [Oxykrokonsäure von Lerch (11, 14, 19, 20)].

Schon Gmelin (7, 8) beobachtete, dass eine wässrige Lösung von Krokonsäure durch Chlor oder Salpetersäure entfärbt wird. Will (11) und später Lerch (11) stellten fest, dass zur völligen Entfärbung für jedes Krokonsäuremolekül 2 Atome Chlor nöthig sind. Beide konnten jedoch das Einwirkungsprodukt, das Will mit dem Namen Leukonsäure belegte, während es Lerch als Oxykrokonsäure bezeichnete, nur in Form einer amorphen, gummiartigen Masse erhalten. Die von beiden Chemikern daraus dargestellten Salze müssen nach späteren Untersuchungen als Umwandlungsprodukte der Leukonsäure angesehen werden (14, 11, 19).

Durch Eintragen von Krokonsäure in Salpetersäure von 1·32 spec. Gew. erhielten Nietzki und Benckiser die Leukonsäure in Gestalt farbloser Nadeln (19). Der Körper ist in Wasser leicht löslich, wenig löslich in Alkohol und Aether, besitzt einen süssen Geschmack (19) und konnte bisher nur aus mässig concentrirter Salpetersäure krystallisirt erhalten werden.

Die direkt dargestellte und mit Aetheralkohol abgewaschene Leukonsäure ist der Formel $C_5H_{10}O_{10}$ entsprechend zusammengesetzt. Gegen 100° verliert sie ein Molekül Wasser und entspricht alsdann der Formel $C_5H_8O_9$ (19).

Auf ca. 150° erhitzt färbt sie sich braun und der Rückstand enthält Krokonsäure. Durch Reductionsmittel wird sie leicht in Krokonsäure, bezw. Hydrokrokonsäure umgewandelt. Schwefelwasserstoff führt sie in Thiokrokonsäure über (14, 19). Auch durch anhaltendes Kochen ihrer wässrigen Lösung wird Krokonsäure gebildet, welche sich leicht durch die charakteristische gelbe Fällung mit Chlorbaryum nachweisen lässt, während die Leukonsäure selbst gegen Chlorbaryumlösung indifferent ist (19).

Durch Alkalien wird die Leukonsäurelösung vorübergehend rothviolett gefärbt, und es entsteht schliesslich ein gelblicher, flockiger Niederschlag. Aehnliche Erscheinungen bewirkt Baryumhydrat (11, 14). Aus diesen Niederschlägen lässt sich durch Reduction keine Krokonsäure erhalten und sie können daher nicht als Salze der Leukonsäure betrachtet werden (19).

Die Eigenschaften der Leukonsäure erinnern lebhaft an diejenigen des oben beschriebenen Trichinoylhydrats, nur zeigt dieselbe im allgemeinen eine weit grössere Beständigkeit als letzteres.

Eine eingehendere Untersuchung hat ergeben, dass die Leukonsäure zur Krokonsäure in demselben Verhältniss steht wie das Trichinoylhydrat zur Rhodizonsäure (Dioxydichinoyl), und dass sie mithin als Hydrat der um 2 Wasserstoffatome ärmeren Verbindung C_5O_5 aufzufassen ist, welches je nach dem Grade der Trockenheit 4 oder 5 Wassermoleküle enthält. Der Uebergang der Krokonsäure in Leukonsäure wäre alsdann der Gleichung $C_5H_2O_5 = C_5O_5 + H_2$ gemäss aufzufassen (19, 20). Wenn es auch hier nicht gelungen ist, den Körper C_5O_5 wasserfrei zu erhalten, so konnten doch verschiedene Derivate desselben dargestellt werden, in welchen kein Wasser enthalten war. Besonders beweisend für diese Auffassung ist die Bildung des Pentoxims, $C_5(NOH)_5$, sowie diejenige eines Ditolazins (siehe unten) (19, 20).

Leukonpentoxim, $C_5(NOH)_5$ (19). Dieser Körper entsteht durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf eine schwach mit Salzsäure angesäuerte wässrige Lösung von Leukonsäure oder Krokonsäure. In letzterem Falle wird ohne Zweifel die Krokonsäure durch das Hydroxylamin zuvor zu Leukonsäure oxydirt. In beiden Fällen entsteht daneben eine zweite noch nicht genauer untersuchte Substanz, welche vermuthlich ein Derivat der Krokonsäure ist (19).

Das Leukonpentoxim bildet ein in Wasser, sowie in den meisten indifferenten Lösungsmitteln unlösliches, gelbliches, krystallinisches Pulver, welches sich gegen 172° unter schwacher Verpuffung zersetzt. Es löst sich in freien und kohlensauren Alkalien, wird jedoch aus dieser Lösung durch überschüssige Kohlensäure (vermuthlich in Form des sauren Salzes) gefällt. Stärkere Säuren scheiden es in Gestalt eines hellgelben, gallertartigen Niederschlages ab.

Durch Kochen mit Kalilauge wird der Körper unter Bildung von Blausäure, Ammoniak und Krokonsäure zersetzt.

Kaliumsalz, $C_5H_3O_5N_5K_2$ (19). Entsteht durch Fällen des in Kalilauge gelösten Körpers mit Alkohol. Braungelbe Flocken. Explodirt beim Erhitzen heftig unter Entwicklung von Blausäuredämpfen.

Leukonditolazin, $CH_3C_6H_3\left<{N \atop N}\right>C_5O\left<{N \atop N}\right>C_6H_3CH_3$ (20). Dieser Körper fällt beim Vermischen der Lösungen von Leukonsäure und salzsaurem Orthotoluylendiamin in Form eines gelben, voluminösen Niederschlags aus. Unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol und Eisessig. Krystallisirt aus Chloroform in goldgelben Nadeln, welche annähernd 1 Molekül Krystallchloroform enthalten. Letzteres entweicht erst gegen 140° vollständig.

Der Staub der Substanz reizt in hohem Grade die Schleimhäute (17). In concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure löst sie sich mit gelbbrauner Farbe. Wasser scheidet sie aus diesen Lösungen unverändert ab.

Phenylhydrazid des Leukonditolazins (20), $C_7H_6\left<{N \atop N}\right>C_5(=N-NHC_6H_5)\left<{N \atop N}\right>C_7H_6$.

Entsteht aus dem Vorigen durch Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin. Rothe, in Alkohol schwierig, in Eisessig und Chloroform leicht lösliche Nadeln. Der Körper zeigt schwach basische Eigenschaften. Durch concentrirte Salzsäure wird er dunkelgrün gefärbt. Das gebildete Chlorhydrat zersetzt sich jedoch schon beim Waschen mit Wasser und nimmt dabei die rothe Farbe der Base an. Der Körper ist namentlich als sauerstofffreies Derivat der Leukonsäure von Interesse und liefert einen sicheren Beweis für die Richtigkeit der Auffassung der wasserfreien Leukonsäure als C_5O_5.

Digitized by Google

7. Constitution der Krokonsäure und Leukonsäure (19, 20).

Die Existenz der letztbeschriebenen Derivate der Leukonsäure hat gezeigt, dass dieselbe als Hydrat eines dem Trichinoyl analogen Körpers C_5O_5 aufgefasst werden muss. Sämmtliche in diesem Molekül enthaltenen 5 Sauerstoffatome zeigen die Reactionen des der Carbonylgruppe (CO) angehörenden Ketonsauerstoffes. Alle fünf lassen sich durch die Isonitrosogruppe NOH ersetzen. Durch den Rest eines Orthodiamins lassen sich zweimal je zwei in benachbarter Stellung befindliche Sauerstoffatome substituiren und das entstehende Diazin kann schliesslich seinen letzten Sauerstoff gegen den Rest des Phenylhydrazins austauschen.

Es folgt daraus, dass die wasserfreie Leukonsäure als ein Complex $(CO)_5$ aufzufassen ist.

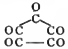
Durch Reductionsmittel wird die Leukonsäure in die um zwei Wasserstoffatome reichere Krokonsäure $C_5H_2O_5$ übergeführt.

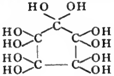
Diese beiden Wasserstoffatome sind leicht durch Metalle vertretbar und die Krokonsäure besitzt den Charakter einer starken zweibasischen Säure.

Es unterliegt demnach wohl keinem Zweifel, dass die Krokonsäure zwei Hydroxylgruppen enthält, welche durch Reduction zweier Keton- oder Chinonsauerstoffe gebildet wurden.

Die Krokonsäure zeigt in ausgeprägtem Maasse den Charakter der hydroxylirten Chinone. Sie besitzt die starke Färbung dieser Körper, wird durch Reductionsmittel in eine farblose Verbindung übergeführt, und ihre Hydroxyle zeigen, unter dem Einfluss der Chinongruppe stehend, den stark sauren Charakter, wie er in den übrigen Oxychinonen gewöhnlich ist.

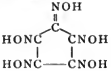
In allen bis jetzt bekannten Chinonen muss eine ringförmige Bindung der Kohlenstoffatome angenommen werden. Es ist desshalb wohl der Schluss gerechtfertigt, dass Krokonsäure und Leukonsäure ebenfalls eine ringförmige Constitution besitzen und in denselben Beziehungen zu einem noch unbekannten Kohlenwasserstoff C_5H_6 stehen, wie die gewöhnlichen aromatischen Chinone zum Benzol, C_6H_6.

Der Leukonsäure käme alsdann die Formel:  zu. Sie wäre, wenn man Chinon- und Ketonsauerstoff als identisch betrachtet, nach v. BAEYER's Nomenclatur ein Pentaketopentamethylen. Das Hydrat $C_5O_5 + 5H_2O$ könnte, analog dem Trichinoylhydrat als zehnfach hydroxylirtes Pentamethylen:



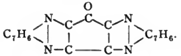
angesehen werden.

Das Leukonpentoxim ist demnach:



Digitized by Google

Das Ditolazin:



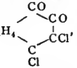
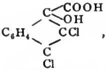
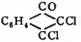
Beim Uebergang der Leukonsäure in Krokonsäure werden zwei Ketonsauerstoffe nach Analogie der Umwandlung eines Chinons in Hydrochinon zu Hydroxylgruppen reducirt. Die Stellung dieser Hydroxyle lässt sich nicht mit Sicherheit ermitteln, doch besitzen wir, wie unten ausgeführt, in der Bildung der Krokonsäure aus Benzolderivaten einige Anhaltspunkte für dieselbe. Die Krokonsäure enthält ausser den beiden Hydroxylen drei Ketonsauerstoffatome, von denen zwei sich wie eine Chinongruppe verhalten und durch Reduction (bei der Bildung der Hydrokrokonsäure) in Hydroxyle verwandelt werden können. Die entstehende Verbindung ist farblos, weil sie keine Chinongruppe, sondern nur einen einzeln stehenden Ketonsauerstoff enthält.

Bei der Bildung des Krokonsäurehydrürs, durch Reduction der Krokonsäure mittelst Jodwasserstoff, geht die Reduction der zuerst gebildeten Hydrokrokonsäure augenscheinlich weiter, und die einzeln stehende Ketongruppe wird nach Analogie der Benzhydrolbildung aus Benzophenon in die Gruppe $= C{<}^{H}_{OH}$ verwandelt. Während die Hydrochinonhydroxyle wieder durch Oxydation in Chinonsauerstoff übergehen, bleibt die vorerwähnte Gruppe unverändert, und das entstandene Krokonsäurehydrür ist desshalb beständiger als die Hydrosäure.

Fasst man die Bildung der Krokonsäure aus hexasubstituirten Benzolderivaten ins Auge, so sieht man, dass sich die Reaction fast überall bis zur Bildung der Rhodizonsäure ($C_6H_2O_6$) verfolgen lässt.

Wie oben erwähnt spaltet sich die Rhodizonsäure unter dem Einfluss von Alkali unter Wasseraufnahme in Krokonsäure und Krokonsäurehydrür.

Durch eine am Dichlornaphtochinon gemachte Beobachtung hat ZINCKE (22) eine treffende Erklärung für diese Reaction beigebracht.

Das Dichlor-β-Naphtochinon,  geht durch Behandlung mit Alkalien in eine Oxycarbonsäure, , über, welche sich bei der Oxydation unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasserstoff in ein Keton  verwandelt.

Der Process, bei welchem eine Kohlenstoffausscheidung aus dem Naphtalinkern stattfindet, ist der Bildung der Diphenylenglycolsäure aus Phenanthrenchinon analog.

Offenbar findet ein ähnlicher Process bei der Umwandlung der Rhodizonsäure statt. Durch Einwirkung des Alkalihydrats entsteht zunächst eine Oxycarbon-

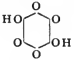
Digitized by Google

säure von der Formel $(HO)_2O_2-C_5\left<\begin{matrix}COOH\\OH\end{matrix}\right.$, welche nach Analogie der bisher bekannten Chinoncarbonsäuren jedoch nicht beständig ist, und sich sofort in Kohlensäure und Krokonsäurehydrür spaltet.

$$C_6H_2O_6 + H_2O = C_6H_4O_7$$
$$C_6H_4O_7 = C_5H_4O_5 + CO_2 + H_2.$$

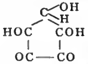
Die Stellung der Carbonyle und Hydroxyle in der Krokonsäure und dem Krokonsäurehydrür ist von der Stellung dieser Gruppen in der Rhodizonsäure abhängig und muss, so lange diese nicht sicher festgestellt ist, zweifelhaft erscheinen.

Da bisher in der Benzolreihe nur Chinone mit Parastellung bekannt waren, so ist es an und für sich wahrscheinlich, dass bei der Oxydation des völlig symmetrischen Hexaoxybenzols die entstehenden Chinongruppen successive in die Parastellung treten und der Rhodizonsäure mithin die symmetrische Formel:

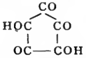


zukommt.

Das entstandene Krokonsäurehydrür müsste alsdann der Formel:

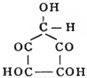


gemäss constituirt sein, und die Krokonsäure besässe die Constitution:

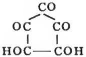


Gegen diese Auffassung spricht allerdings eine Thatsache. Das Krokonsäurehydrür scheint gegen Orthodiamine nicht im Sinne der Orthochinone zu reagiren, wenigstens schlugen Versuche ein Azin darzustellen fehl, während Phenylhydrazin leicht ein Derivat erzeugt.

Es macht dieses Verhalten die nachstehenden Constitutionsformeln ebenfalls möglich:

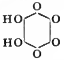


Krokonsäurehydrür



Krokonsäure.

Der Rhodizonsäure müsste dann aber die benachbarte Formel:



zukommen und bei der Einwirkung von Alkalihydrat eine der mittelständigen CO-Gruppen Abspaltung erleiden.

Digitized by Google

Das bei der Oxydation des Hexaoxybenzols zunächst gebildete Tetraoxychinon ist seinem Verhalten nach vermuthlich ein Parachinon, mithin ein Derivat des gewöhnlichen Chinons.

Bei weiterer Oxydation ist jedoch die Möglichkeit der Bildung einer zweiten Chinongruppe in Orthostellung nicht ausgeschlossen. R. NIETZKI.

Kohlenstoff.*) *Carboneum.* Formel C. Atomgewicht = 12 (s. u.). Schon PARACELSUS kannte die Kohlensäure, doch erst von LAVOISIER wurde dieselbe richtig als eine Verbindung von Sauerstoff mit einem eigenthümlichen Elemente,

---

*) 1) GRAHAM-OTTO, Ausführl. Lehrbuch d. anorg. Ch. 2. 2) GMELIN-KRAUT, Handb. d. anorg. Ch. 1, pag. 2. 3) FRD. AUG. QUENSTEDT, Handb. d Mineralogie, pag. 1356 ff. 4) ROSCOE-SCHORLEMMER 1, pag. 487 ff. 5) GÖBEL, POGG. Ann. 20, pag. 539. 6) A. FAVRE, Arch. ph. nat. 31, pag. 136; Jahresber. 1856, pag. 828. 7) ROSSI, Compt. rend. 63, pag. 408; Jahresber. 1866, pag. 111. 8) CHANCOURTOIS, Journ. Pharm. (4) 4, pag. 189. 9) SIMMLER, POGG. Ann. 105, pag. 466. 10) E. DÖLL, Jahrb. d. geol. Reichsanstalt 1880, pag. 78—80. 11) DANA, Syst. Miner. 1868, pag. 21. 12) BREWSTER, Instit. 1852, pag. 407; Jahresber. 1852, pag. 160. 13) GÖPPERT, POGG. Ann. 92, pag. 623; Jahresber. 1854, pag. 806. 14) SORBY, Ber. 2, pag. 126. 15) WÖHLER, Ann. Chem. 41, pag. 316. 16) HALPHEN, Compt. rend. 62, pag. 1063; Jahresber. 1866, pag. 911. 17) MARX, SCHWEIGGER's Journ. 47, pag. 324. 18) MURRAY, Ann. Phil. 22, pag. 463, cf. auch SILLIMANN, SILL. Am. Journ. 5, pag. 361; SCHW. Journ. 39, pag. 190; SILL. Am. Journ. 6, pag. 341; SCHW. Journ. 39, pag 87; Ann. Phil. 22, pag. 311 u. 468; SILL. Am. Journ. 10, pag. 119; DESPRETZ, Compt. rend. 29, pag. 48 u. 709; Jahresber. 1849, pag. 35. Compt. rend. 30, pag. 367; Pharm. Centr. 1850, pag. 346; Jahresber. 1850, pag. 252; Compt. rend. 37, pag. 343 u. 369; Ann. Chem. 88, pag. 226; Jahresber. 1853, pag. 319. 19) JACQUELAIN, Ann. Chim. Phys. (3) 20, pag. 459; Jahresber. 1847 u. 1848, pag. 333. 20) GASSIOT, Jahresber. 1850, pag. 252. 21) PETZOLDT, J. pr. Chem. 23, pag. 475; RIVOT, Compt. rend. 28, pag. 317; Jahresber. 1849, pag. 715. 22) J. B. HANNAY, Chem. News 41, pag. 106; Proc. Roy. Soc. 30, pag. 450; LIONEL, Compt. rend. 63, pag. 213; J. pr. Chem. 99, pag. 62. 23) DESPRETZ, Compt. rend. 37, pag. 369; Ann. Chem. 88, pag. 226; MAUMENÉ, Compt. rend. 59, pag. 1089. 24) BRODIE, ERLENMEYER's Ztsch. 1860, III, pag. 62. 25) BERTHELOT, Compt. rend. 73, pag. 494. 26) WAGNER, J. f. chem. Techn. 1869, pag. 230. 27) P. PAULY, Phil. Mag. [4] 21, pag. 541. 28) M. SCHAFFNER, WAGNER's J. chem. Techn. 1869, pag. 250. 29) DEVILLE, Ann. chim. phys. [4] 19, pag. 399. 30) Chem. Centr. 1876, pag. 771. 31) GRUNER, Compt. rend. 73, pag. 28. 32) Ber. 6, pag. 392. 33) DESPRETZ, Jahresb. 1870, pag. 287. 34) LÖWE, J. pr. Chem. 66, pag. 186; Jahresb. 1855, pag. 296. 35) J. pr. Chem. 98, pag. 343; Jahresb. 1866, pag. 111. 36) STINGL, Ber. 6, pag. 391. 37) BRODIE, Ann. Chem. 97, pag. 128; Ann. Chim. Phys. [3] 45, pag. 351. 38) JACQUELAIN, Compt. rend. 94, pag. 887; Ann. Chim. Phys. [5] 27, pag. 537; Jahresb. 1882, pag. 1453. 39) KENNGOTT, Wien. akad. Ber. 13, pag. 469; Jahresb. 1854, pag. 806. 40) NORDENSKJÖLD, POGG. Ann. 96, pag. 100; Jahresb. 1855, pag. 904. 41) FIZEAU, Compt. rend. 68, pag. 1125; POGG. Ann. 138, pag. 26. 42) G. ROSE, Jahresb. 1872, pag. 216. 43) v. HAUER u. ROTTENMANN, Jahresb. geol. Reichsanst. 25, pag. 159; Jahresb. 1875, pag. 1195; KERN, Chem. News. 32, pag. 229; Jahresb. 1875, pag. 1193; BISCHOF, Monit. scient. 1873, pag. 311; Jahresb. 1873, pag. 1138; RAMMELSBERG, Ber. 6, pag. 187; NORDSTRÖM, Ztschr. geol. Ges. 23, pag. 739; Jahresb. 1871, pag. 1130; WOLDRICH, Verh. geol. Reichsanst. 1871, pag. 38; Jahresb. 1871, pag. 1130; KNUBLAUCH, DINGL. polyt. J. 192, pag. 493. 44) MÈNE, Compt. rend. 64, pag. 104. 45) ROGERS. J. pr. Chem. 50, pag. 411. 46) SCHAFHÄUTL, J. pr. Chem. 21, pag. 153. 47) MARCHAND, J. pr. Chem. 35, pag. 320. 48) BRODIE, Ann. Chem. 114, pag. 6. 49) GOTTSCHALK, J. pr. Ch. 95, pag. 326. 50) BERTHELOT, Ann. Chim. Phys. [4] 19, pag. 399. 51) STINGL, Ber. 6, pag. 391; DINGL. pol. J. 208, pag. 225. 52) SCHULZE, Ber. 4, pag. 802 u. 806. 53) C. GRAND'EURY, Ann. min. [8] 1, pag. 99—185; A. PETZOLD, Beitrag zur Kenntniss d. Steinkohlenbildung. Leipzig 1882; P. F. REINSCH, Neue Unters. üb. d. Mikrostruktur d. Steinkohlen. Leipzig 1881. 54) Jahrb. f. Min. 1875, pag. 760 n. 887; 1865, pag. 480. 55) POGG. Ann. 84, pag. 74. 56) ELSNER, Chem. techn. Mitth. 9, pag. 77. 57) D. R. P. 37022 vom

welches er »*carbone*« nannte, erklärt. LAVOISIER erkannte dasselbe auch als einen Hauptbestandtheil der Kohle.

Der Kohlenstoff ist ein nichtmetallisches Element, das in den meisten seiner Verbindungen vierwerthig, in einigen wenigen zweiwerthig auftritt. Er findet sich frei in der Natur als Diamant und als Graphit, ferner in Verbindungen im Mineral- und im Pflanzen- und Thierreiche. Das Dioxyd findet sich frei in der Atmosphäre wie in den meisten tellurischen Wässern, gebunden im Kalkstein, Marmor, Magnesit und anderen Carbonaten. Kohlenstoff findet sich in allen Pflanzen- und Thierstoffen, weshalb die Chemie der Kohlenstoffverbindungen auch als organische Chemie bezeichnet wird.

Der Kohlenstoff gehört zu den am schwierigsten schmelzbaren und verdampfbaren Körpern; er verbindet sich leicht mit Sauerstoff; beim Erhitzen in Sauerstoff entzündet er sich und verbrennt quantitativ zu Kohlendioxyd. Diese Eigenschaft wird in der Elementaranalyse benutzt, um den Kohlenstoffgehalt von Verbindungen festzustellen (s. Analyse). Sie ist ferner benutzt zur Ermittelung des Atomgewichts des Kohlenstoffs. DUMAS und STAS (71), sowie ERDMANN und MARCHAND (72) und in neuerer Zeit J. D. VAN DER PLAATS (73) haben dasselbe aus der Zusammensetzung des Kohlendioxyds berechnet; diese ermittelten mit grosser Genauigkeit, die ersteren durch Verbrennen gewogener Mengen Diamant und Graphit, der Letztgenannte durch Verbrennen von Graphit, sowie reiner Zucker- und Papierkohle im Sauerstoffstrome und Bestimmung des Gewichts des entstandenen Kohlendioxyds. DUMAS und STAS fanden bei Anwendung von Diamanten im Mittel von fünf Versuchen das Atomgewicht des Kohlenstoffs = 12·0008, bei Anwendung von Graphit im Mittel von neun Versuchen = 11·9971; ERDMANN und MARCHAND fanden auf beide Weise im Mittel von neun Versuchen 12·0087. Aehnliche Resultate weist v. d. PLAATS auf.

LIEBICH und RESENBACHER (2) hatten früher aus dem durch Glühen ermittelten Silbergehalte verschiedener organischer Silbersalze 12·1366 oder nach

---

14. Nov. 1885, Kl. 28. 58) C. REINHARDT, FRESEN. Ztschr. anal. Ch. 24, pag. 143. 59) VIOLETTE, J. pr. Ch. 54, pag. 313; 59, pag. 332. 60) FAISST, J. chem. Techn. 1855, pag. 457; L. RINMANN, DINGL. pol. J. 246, pag. 472; Jahresh. 1882, pag. 1452. 61) HELLHOFF, Jahresber. 1882, pag. 1410. 62) F. H. STORER u. D. S. LEWIS, Am. chem. J. 4, pag. 409; Jahresber. 1883, pag. 1754. 63) J. BÖHM, Bot. Ztg. 1883. No. 32—34; Jahresh. 1883, pag. 1389. 64) SAUSSURE, GILB. Ann. 47. 65) HUNTER, Phil. Mag. 1865 [4] 29, pag. 116; Chem. Soc. J. [2] 3, pag. 285; 5, pag. 160; 6, pag. 186; 8, pag. 73; 9, pag. 76; 10, pag. 649. 66) Jahresber. 1865, pag. 44—45; 1867, pag. 87; 1868, pag. 47; 1870, pag. 52; 1871, pag. 56; 1872, pag. 45. 67) MELSENS, Compt. rend. 76, pag. 92; 77, pag. 781. 68) GRAHAM und HOFMANN, Ann. Chem. 83, pag. 39. 69) STENHOUSE, Ann. Chem. 90, pag. 186. 70) v. KERKHOFF, Arch. neerland 2, pag. 280; Jahresb. 1867, pag. 28. 71) DUMAS u. STAS, J. pr. Chem. 22, pag. 360. 72) ERDMANN u. MARCHAND, J. pr. Chem. 23, pag. 159. 73) J. D. VAN DER PLAATS, Compt. rend. 100, pag. 52; FRES. Ztschr. anal. Chem. 24, pag. 648. 74) BERZELIUS u. DULONG, Ann. Chim. Phys. 15, pag. 386. 75) BERZELIUS, Jahresb. 22, pag. 72. 76) STAS, Inst. 1849, pag. 125; Jahresh. 1849, pag. 253. 77) GOTTSCHALK, J. pr. Chem. 95, pag. 326. 78) Ausführl. Literaturzusammenstellung s. Report. of the British Association 1880, pag. 7; ferner E. WESENDONCK, Berl. akad. Ber. 1880, pag. 791; Ann. Phys. [2] 17, pag. 427; WÜLLNER, Ann. Phys. [2] 14, pag. 363; C. WESENDONCK, Lond. R. Soc. Proc. 32, pag. 380; C. D. LIVEING u. DEWAR, Lond. R. Soc. Proc. 34, pag. 123; Chem. News 46, pag. 293; H. KAYSER, Ann. Phys. [2] 12, pag. 526 his 37; P. CHAPPUIS, Ann. Phys. [2] 12, pag. 161—180. 79) SCHÜTZENBERGER u. A. BOURGEOIS, Compt. rend. 80, pag. 911; Bull. soc. chim. [2] 23, pag. 387; Jahresb. 1875, pag. 182. 80) ZABOUDSKY, Bull. soc. ch. [2] 41, pag. 424; Jahresber. 1884, pag. 368.

Berechnung ihrer Resultate durch STRECKER nach der Methode der kleinsten Quadrate 12·0664 gefunden. BERZELIUS und DULONG (74) fanden es aus dem spec. Gewicht des Kohlendioxyds und des Sauerstoffs = 12·2301, ein wegen der damals noch unbekannten Abweichung des Kohlendioxyds vom MARIOTTE'schen Gesetze ungenaues Resultat. BERZELIUS sah nach seinen Analysen von kohlensaurem Blei, welche das Atomgewicht 12·2248, und von oxalsaurem Blei, welche 12·2418 bis 12·3309 ergaben, eine Bestätigung jener Zahl. WREDE (75) fand aus dem Verhältniss der spec. Gewichte von Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Sauerstoff unter Berücksichtigung der Verschiedenheit in der Zusammendrückbarkeit und Annahme der von MAGNUS und REGNAULT gefundenen Ausdehnungscoefficienten 12·0192. STAS (76) hält nach seinen Versuchen über das zur Umwandlung von Kohlenoxyd in Kohlendioxyd erforderliche Verhältniss von Sauerstoff für das Wahrscheinlichste, dass das Atomgewicht des Kohlenstoffs zwischen 12·00 und 12·01 liegt.

Der Kohlenstoff bildet drei allotrope Modificationen: den Diamant, Graphit, die beide krystallisiren, und den amorphen Kohlenstoff. Dieselben zeigen in manchen physikalischen Eigenschaften grosse Verschiedenheiten und Abweichungen, bilden aber doch wesentlich dieselben chemischen Produkte. Charakteristisch ist ihr Verhalten gegen Kaliumchlorat und Salpetersäure. Der Diamant verhält sich dagegen vollkommen indifferent, Graphit wird zu Graphitsäure oxydirt, und amorpher Kohlenstoff löst sich unter Bildung humusartiger Substanzen vollständig auf. Dieses Verhalten benutzen BERTHELOT und GOTTSCHALK (77) zur Erkennung und event. Trennung der drei Modificationen des Kohlenstoffs.

Amorpher Kohlenstoff verbindet sich unter dem Einflusse des elektrischen Flammenbogens direkt mit Wasserstoff zu Acetylen; Kohlenwasserstoffe entstehen häufig bei der trockenen Destillation und bei der Fäulniss organischer Körper. Kohlenstoff verbindet sich ferner direkt mit Stickstoff, wenn der Inductionsfunke zwischen Kohlespitzen in einer Stickstoffatmosphäre überspringt. Er verbindet sich leicht mit Schwefel, dagegen nicht mit den Halogenen. Viele Metalle gehen bei hoher Temperatur mit Kohlenstoff Verbindungen ein, so Eisen, Kobalt, Nickel, Mangan u. a. m. und bilden Kohlenstoffmetalle, Metallcarburete; dieselben bilden sich einerseits beim Schmelzen der betreffenden Metalle mit überschüssiger Kohle oder bei Gegenwart von Kohlenoxyd und namentlich Kohlenwasserstoffen oder beim Erhitzen von Verbindungen der Metalle mit Cyan oder mit organischen Säuren. Beim Uebergiessen mit Säuren entwickeln die Carburete der Metalle, welche in reinem Zustande Wasserstoff entwickeln, flüchtige Kohlenwasserstoffe. Rein ist bisher kein Carburet dargestellt worden.

Die spektroskopischen Erscheinungen des Kohlenstoffs (78) gehören zu den verwickeltsten und am meisten streitigen aller Elemente, da wegen der fast unvermeidlichen Verunreinigungen der Kohle sehr leicht die Spectren der Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff und mit Sauerstoff auftreten, und wirklich sind im Laufe der Zeit alle die Spectren dieser Verbindungen als Kohlenstoffspectra beschrieben worden, und andererseits auch wurde das wirkliche Spectrum des Kohlenstoffs für ein Verbindungsspectrum angesehen. Der Streit der Meinungen setzt sich noch fort, doch können wir als sicher zunächst aufstellen, dass dem Kohlenstoff ein Linienspectrum zukommt, welches entsteht, wenn sehr kräftige Funken durch Kohlenoxyd, Kohlendioxyd oder Kohlenwasserstoff schlagen. Ausserdem müssen wir als dem Kohlenstoff selbst angehörig ein Bandenspectrum, das sogen. SWAN'sche Spectrum, welches sich im

Digitized by Google

unteren Theile aller Flammen zeigt, ansehen. Dieses Spectrum bildet den Kern des Streites, da es von einigen Forschern, namentlich ANGSTROEM und THALÉN, und LIVEING und DEWAR nicht für das Spectrum des Kohlenstoffs, sondern für ein Verbindungsspectrum gehalten wird.

I. Mineralischer Kohlenstoff:

Dazu gehören die beiden krystallisirten Modificationen a) der Diamant und b) der Graphit.

a) Diamant: der Diamant wurde zuerst von MANILIUS in seiner Astronomie erwähnt: »ADAMAS, *punctum lapides, pretiosior auro.*« Bis 1777 hielt man ihn für eine reinere Art von Bergkrystall; dann zeigte BERGMANN durch Löthrohrversuche, dass keine Kieselerde darin enthalten sei und nahm in demselben eine besondere Erde »*terra nobilis*« an. Als bald darauf die Verbrennlichkeit des Diamants bekannt wurde, stellte man ihn zu den Erdharzen. NEWTON schloss aus der stark lichtbrechenden Kraft des Diamants, dass derselbe ein brennbarer Körper sei und 1695 wurde von AVERAMI und TARGIONI in der Akademie zu Florenz der erste Diamant im Focus eines grossen TSCHIRNHAUSE'schen Brennspiegels verbrannt. DARCET fand 1766, dass der Diamant sich verflüchtigt, wenn man ihn in einem Porzellanofen erhitzt und beobachtete, dass in luftdicht verschlossenen Gefässen keine Verflüchtigung stattfindet. 1771 erkannten MACQUER, später CADET und LAVOISIER, dass der Diamant wirklich verbrennt, und der letztere stellte im Verein mit MACQUER, CADET, BRISSON und BAUMÉ 1773 fest, dass dabei Kohlendioxyd auftritt. SMITHSON TENNANT zeigte 1796, dass gleiche Gewichtsmengen Kohle und Diamant gleichviel Koblendioxyd geben, und MACKENZIE fand 1800, dass auch Graphit bei der Verbrennung zu demselben Ergebniss führe. DAVY stellte schliesslich 1814 fest, dass Diamant reiner Kohlenstoff ist.

Ueber die Entstehung des Diamants gehen die Hypothesen weit auseinander, GOEBEL (5) vermuthet, er sei aus kohlensaurem Kalk durch Erdmetalle bei hoher Temperatur reducirter Kohlenstoff. BREWSTER, LIEBIG u. A. halten seine Entstehung durch allmähliche Zersetzung organischer Substanz für wahrscheinlich. A. FAVRE (6) nimmt an, dass er in hoher Temperatur aus Kohlenstoff, ROSSI (7) und CHANCOURTOIS (8), dass er aus dampfförmigem Kohlenwasserstoff abgeschieden sei. SIMMLER (9) endlich meinte, er sei aus flüssigem Kohlendioxyd krystallisirter Kohlenstoff. In hoher Temperatur kann der Diamant sich nicht gebildet haben, da häufig Krystalle beobachtet werden, welche die Eindrücke anderer haben. SIMMLER's Hypothese ist nicht ganz grundlos, seit man im Topas, Quarz etc. wirklich flüssiges Kohlendioxyd fand.

Vorkommen. Der Diamant findet sich meist in einem älteren Alluvium, welches sich als ein durch Zertrümmerung älterer Gebirge entstandener, eisenhaltiger Sand und Grand darstellt. In Brasilien fand man Diamanten im Itacolumit eingebettet und nahm deshalb dieses Mineral als Muttergestein des Diamants an (3). Für die in den Kopjen Afrikas vorkommenden Diamanten ist das Muttergestein wohl ein Olivin oder Hornblendegestein gewesen (10). Lange Zeit lieferte Ost-Indien ausschliesslich Diamanten, bis 1727 in Brasilien und 1867 im Kaplande grosse Diamantlager erschlossen wurden. Ausserdem finden sich Diamanten am Ural, in Neu-Südwales, in Kalifornien und Georgien.

Eigenschaften. Der Diamant krystallisirt (3) im regulären System, deutlich oktaedrisch blättrig. Oktaëder $a:a:a$ bei den Ostindischen, Granatoëder $a:a:\infty a$ bei den brasilianischen gewöhnlich, doch stark gerundet und kaum

messbar. Die meisten Granatoeder nach der kurzen Diagonale (Kante des eingeschriebenen Würfels) der Rhomben geknickt, wodurch ein sehr verzogener Pyramidenwürfel entsteht. Selten herrscht die Knickung nach der Längsdiagonale, was ein bauchiges Pyramidenoktaëder giebt. Die Knickung nach beiden Diagonalen giebt ein Pyramidengranatoëder, das wegen der Flächenrundung sich der Kugel- und Eiform nähert. Eine gleiche Deutlichkeit beider, der gebrochenen Würfel- und Oktaëderkanten, ist aber durchaus nicht gewöhnlich; in der Kugel prägt sich also entweder das Oktaëder oder das Granatoëder vorherrschend aus, jenes der ostindische, dieses der brasilianische Typus. Würfel kommen selten vor. Zuweilen zeigt sich Neigung zum Tetraëdrischen; DANA (11) führt sogar einen flächenreichen Zwilling an, der mit seinen Tetraëderkanten sich rechtwinklig kreuzt. Andere Zwillinge, stark nach der trigonalen Seite verkürzt, sind häufig.

Die Diamanten sind meist farblos, doch kommen auch gelbe und braune, selten schwarze, blaue und rosenrothe vor. Viele Diamanten weisen dunkle Flecken auf, die BREWSTER (12) für sehr kleine Höhlräume, GÖPPERT (13) für zellgewebartige Gebilde hielt; doch haben BUTTLER und SORBY (14) festgestellt, dass dieselben kleine Krystalle von bedeutend geringerer Brechbarkeit als Diamant sind. Fast alle Diamanten zeigen unter dem Mikroskope farbige Stellen in rundlichen Parthien oder Wolken, an denen sich keine organische Structur wahrnehmen lässt. Bei grünen Diamanten werden die tief smaragdgrün gefärbten Stellen durch Glühen braun oder schwarz, bei braunen verändert sich beim Glühen die Farbe nicht (15). HALPHEN (16) beobachtete, dass ein weisser, schwach ins Bräunliche spielender Diamant bei jedesmaligem Erhitzen eine rosenrothe Farbe annahm, die nach acht bis zehn Tagen wieder verschwand.

Der Diamant besitzt den höchsten Glanz und ist stark lichtbrechend; letzterer Eigenschaft verdankt er sein »Feuer«, das um so schöner, je vollkommener farblos durchsichtig er ist. Die Durchsichtigkeit des Diamants heisst sein »Wasser«. Das spec. Gewicht des Diamants ist 3·5—3·55, sein Brechungsexponent 2,487, Härte 10. Trotz der bedeutenden Härte besitzt er keine grosse Festigkeit, ist vielmehr spröde, sodass er ohne Schwierigkeit zerschlagen und im Stahlmörser zerstossen werden kann. Sein Ausdehnungscoefficient ist ausserordentlich klein und nimmt mit sinkender Temperatur schnell ab, sodass er bei $-42·3° = 0$ wird. Nach FIZEAU ist der lineare Ausdehnungscoefficient bei $+40° = 0·00000118$, die Zunahme desselben für 1° C in Hundertmilliontel $= 1·44$ und die Verlängerung der Längeneinheit von $0-100° = 0·000132$. Die spec. Wärme fand REGNAULT $= 0·1469$; sie wird jedoch erst bei sehr hoher Temperatur constant und zwar ist sie nach WEBER bei $985° = 0·459$.

Der Diamant ist ein Nichtleiter der Elektricität und ein schlechter Wärmeleiter.

Bei Ausschluss der Luft verändert sich der Diamant selbst bei sehr hoher Temperatur nicht. Ein von Kohle umhüllter Diamantkrystall blieb bei einer Temperatur, bei welcher Roheisen schmilzt, völlig unverändert. Ein in Form einer Rosette geschliffener, ebenso präparirter Diamant schwärzt sich bei der Schmelzhitze des Stabeisens oberflächlich. An der Luft erhitzt, beginnt der Diamant etwa beim Schmelzpunkt des Silbers zu verbrennen; glühend in Sauerstoff gebracht, brennt er von selbst fort; das Produkt ist Kohlendioxyd. Auch durch oxydirende Mittel lässt sich der Diamant in CO_2 verwandeln, so durch Schmelzen mit Salpeter, durch Kochen von Diamantpulver mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure.

Setzt man Diamant auf einer Unterlage von Kalk oder Graphit der Flamme eines sehr starken Knallgasgebläses aus, so verbrennt er schnell; der noch unverbrannte Theil ist an den Ecken abgerundet und rauher geworden, hat viel von seinem Glanze verloren und zeigt viele Sprünge, den Blätterdurchgängen entsprechend; er erscheint zur Hälfte geschmolzen (17). Setzt man ihn auf Magnesia dem Knallgasgebläse aus, so wird er schwarz und zersplittert in Stücke von muschligem Bruch; auf Pfeifenthon erhält er viele Einschnitte und scheint etwas geschmolzen (18). Zwischen den Kohlespitzen einer kräftigen elektrischen Batterie erweicht der Diamant, wird cokesartig, vermindert sein spec. Gew. von 3·36—2·678, bleibt so hart, dass er Glas ritzt, ist aber bröcklich. Im Wasserstoff- oder Kohlenoxyd-Knallgebläse verschwindet er, ohne zu erweichen (19). Bei Anwesenheit einer Batterie von 500—600 Paaren wird Diamant zu Graphit und schmilzt zu kleinen Kugeln [DESPRETZ (18)]. Zwischen den Kohlespitzen einer starken galvanischen Batterie nimmt Diamant allmählich an Volum zu, schwillt dann plötzlich zum 8—10 fachen seiner Grösse an, wird glasartig, undurchsichtig, weiss, bleibt aber nichtleitend für Electricität; mitunter zersplittert er auch zu kohleartigen Bruchstücken (20).

Die meisten Diamanten hinterlassen beim Verbrennen eine geringe (0·05—0·2 §) Menge Asche, theils als rothgelbes Pulver, theils als strohgelbe Krystalltheilchen. Diese, Kieselsäure und Eisen enthaltende Asche zeigt sich unter dem Mikroskope aus Blättern und Spiessen und einigen rundlichen Stücken bestehend, theils schwarz und undurchsichtig und besonders stark glänzend, theils braunschwarz und durchscheinend, theils gelbbraun, gelb oder weiss und durchsichtig. Die Stücke zeigen meistens eine besondere Struktur und stellen bisweilen ein dunkles Netz dar wie Pflanzenparenchym (21).

Die Diamanten werden zum grössten Theil zu Schmucksteinen verarbeitet; zu diesem Zweck werden die Rohdiamanten, häufig erst nachdem ihnen durch Spalten mit einem Stahlmeissel eine regelmässigere Gestalt gegeben worden, geschliffen oder »geschnitten.« Das Schleifen kann nur durch Diamant oder durch Bor geschehen, und da letzteres zur Zeit noch kostbarer und vielleicht nicht einmal so gut ist, so wird der Diamant in seinem eigenen Pulver geschliffen. Das Schleifen und Poliren geschieht auf einer Scheibe von weichem Stahl, welche sich horizontal mit grosser Geschwindigkeit um ihre Achse dreht und auf welche man das Diamantpulver mit etwas Olivenöl bringt, anfangs das gröbere zum Schleifen, Facettiren, schliesslich das feinste zum Poliren. Die Diamanten werden, in einen Halter eingekittet, an die Scheibe gedrückt. Die bedeutendsten Schleifereien befinden sich in Amsterdam.

Der Werth der Diamanten hängt ab von ihrer Grösse, ihrer Farbe, ihrem Wasser und Feuer. Wegen ihrer Grösse berühmt sind der Diamant des Raja von Matun auf Borneo, welcher mehr als 300 Karat (1 Karat = 0·205 Grm.) wiegt, der »Orlof« des russischen Kaisers von 194·25 Karat, der »Florentiner« des österreichischen Kaisers von 139 Karat, der »Regent« im Besitze Frankreichs von 136 Karat; derselbe ist ausgezeichnet durch sehr schöne Form und das reinste Wasser. Von hervorragender Schönheit ist der »Koh-i-noor«, der ein Gewicht von 163 Karat hat. Alle diese Diamanten stammen aus Ost-Indien; von brasilianischen ist besonders bekannt der »Südstern«, der 125 Karat wiegt. Von schön gefärbten Diamanten seien erwähnt der blaue HOPE'sche, welcher bei einem Gewicht von nur 44·5 Karat einen Werth von 25000 Pfund Sterling besitzt, der rubinrothe von 10 Karat, der sich im russischen Kronschatz, und der grüne von 48·5 Karat, der sich in Dresden befindet.

Eine weitere Verwendung findet der Diamant zum Ritzen und Schneiden von Glas, wozu sich nur kleine, nicht geschliffene Krystalle oder Krystallstücke, deren Kanten von zwei gekrümmten Flächen gebildet sind, eignen. Eine andere Verwendung findet er zum Abdrehen harter Körper, z. B. Walzen von Papier. Diamanten, welche zu den angegebenen Zwecken nicht gebraucht werden können, »Diamantbord«, werden technisch verwerthet, hauptsächlich als Schreibdiamanten, und das Pulver derselben zum Schleifen von Edelsteinen.

Digitized by Google

Von den gewöhnlichen Diamanten unterscheidet man den Carbonado oder Carbonat der Steinschleifer aus dem Sande von La Chapada (Bahia), welcher in derben, schwarzen oder bräunlich schwarzen bis zu 1 Kilo schweren Stücken vorkommt. Er besitzt eine krystallinisch feinkörnige Structur und ein spec. Gew. von 3·012 – 3·255.

Schliesslich ist noch der »anthracitische Diamant« zu erwähnen, welcher ein dem Anthracit gleichendes Aeussere, doch Diamanthärte und ein spec. Gew. von 1·66 besitzt. Er kommt in Kugeln und zapfenförmigen Massen vor und enthält 0·5 % Wasserstoff und 1·5 % Sauerstoff. Derselbe wird vielfach zum Durchbohren von Felsen benutzt.

Die zahlreichen Versuche (22, 23), Diamant künstlich darzustellen, haben bis jetzt nur sehr zweifelhafte Resultate ergeben.

b) Graphit, Wasserblei, Reissblei, Plumbago, β-Kohlenstoff ist die zweite krystallinische Modification des Kohlenstoffs. Derselben wird zuerst von Conrad Gessner 1565 in seinem Werke »de rerum fossilium figuris« Erwähnung gethan, wobei ein Bleistift abgebildet ist. Seines Aeusseren wegen hielt man ihn lange für bleihaltig — daher Reissblei oder Plumbago —, verwechselte ihn auch mit Molybdänglanz — Wasserblei — bis Scheele 1779 zeigte, dass er eine Art mineralischer Kohle sei. Später nahm man an, dass Graphit mit Eisen verbundenen Kohlenstoff enthalte, weil er beim Verbrennen Eisenoxyd hinterlasse, und Brodie (24) vermuthete darin ein neues Element »Graphon«.

Vorkommen (2). Krystallisirt findet sich der Graphit sehr selten, in Geschieben von Grönland mit Granat, Quarz und Adular, im labradorisirenden Feldspath von Friedrichswaern, auf dem Magneteisenlager des Gneises von Arendal. Graphitpartikel finden sich eingesprengt im Gneis von Passau, Feldspathporphyr von Elbingerode, Marmor von Untersteiermark u. s. w.; lagerartige Massen, an Steinkohlenbildung erinnernd, am Col du Chardonnet bei Briançon, sogar von Pflanzenabdrücken begleitet, so dass Dufrénoy sämmtlichen Graphit für durch Feuer veränderte Kohle ansah. Grössere Lager sind im verwitterten Granit von Pfaffenreuth nördlich Griesbach bei Passau, sowie im Thonschiefergebirge von Borrowdale bei Keswick in Cumberland, der seine frühere grosse Berühmtheit an den krystallinisch blättrigen Graphit von Ceylon, dessen Blätter biegsam wie Talk sind, sowie an den von Sibirien und Californien hat abtreten müssen. In Süd-Afrika soll Anthracit durch Basalt in Graphit umgewandelt sein.

Bildung. Das im Hochofen mit Kohlenstoff überladene Gusseisen scheidet beim Erstarren einen Theil des gelösten Kohlenstoffs in metallglänzenden Graphitblättern ab (Hochofengraphit). — Berthelot (25) fand in einem bei Melbourne gefallenen Meteoriten Graphit, der mit Hochofengraphit identisch war. — Zieht man graues Roheisen mit Salzsäure oder Salpetersalzsäure aus, so bleibt Graphit in zarten Blättchen zurück. Der Graphit des Roheisens ist möglicherweise ein Zersetzungsprodukt der in demselben enthaltenen Cyanverbindungen; dafür spricht das in den Hochöfen stets in grossen Mengen auftretende Ammoniak. Interessant dafür ist auch die von R. Wagner (26) beobachtete Thatsache, dass die sich aus Blausäure oft absetzende, als Azulmsäure bezeichnete schwarze Masse zum Theil aus Graphit besteht, der durch Ausziehen der Masse mit verdünnter Salpetersäure und Waschen in Blättchenform isolirt werden kann. — Eine weitere Bildung von Graphit aus Cyanverbindungen beschreibt P. Pauly (27). Beim Glühen der Sodamutterlaugen mit Natronsalpeter, besonders wenn des letzteren Menge zur völligen Oxydation aller Bestandtheile unzureichend ist, scheidet sich an der Oberfläche der Schmelze

Graphit aus (28). — Graphit entsteht ferner durch Zersetzung von Schwefelkohlenstoff in hoher Temperatur, beim Ueberleiten von Chlorkohlenstoff über schmelzendes Gusseisen (29), beim Schmelzen von Kobalt haltendem Nickel mit Kohle (30), aus Kohlenoxyd bei Gegenwart von Eisenoxyd bei 300—400° (31); bei Rothgluth hört die Abscheidung von Graphit sogleich auf (32); aus Diamant und amorpher Kohle (33) beim Glühen im Flammenbogen des elektrischen Stromes; durch Weissglühen von 2 Thln. Eisenfeile, 1 Thl. Braunstein und 1 Thl. Kienruss im Tiegel (2); schliesslich bleibt der in den Bordiamanten enthaltene Kohlenstoff nach dem Behandeln derselben mit Chlor bei Rothgluth als amorpher, bei Weissgluth als krystallisirter Graphit (2) zurück.

Um sowohl den natürlichen wie den künstlichen Graphit von den Aschenbestandtheilen zu befreien, glüht man ihn gepulvert mit Kalihydrat, wäscht mit Wasser, kocht mit Salpetersalzsäure und setzt ihn nach dem Waschen und Trocknen 18 Stunden lang bei Weissgluth einem Strome von trockenem Chlor aus (Dumas und Stas) — oder man glüht mit dem vierfachen Gewichte Natronkalicarbonat und laugt die Masse mit Wasser, Salzsäure und Kalilauge aus (34). — Nach Winkler (35) glüht man feingepulverten Graphit mit dem gleichen bis doppelten Gewichte einer Mischung aus gleichen Theilen Schwefel und Natriumcarbonat gelinde bis zum Verschwinden der Schwefelflamme, wäscht mit Wasser durch Dekantiren, zieht mit verdünnter Salzsäure das Eisen und, nach vorherigem Waschen mit Salmiaklösung, durch Kochen mit Natronlauge die Kieselsäure aus, wäscht und glüht im bedeckten Tiegel. — Stingl (36) schmilzt den Graphit mit Kalihydrat und behandelt die Schmelze nach dem Waschen und Trocknen zuerst mit Königswasser, darauf mit starker Flusssäure. Die Operationen müssen mehrmals wiederholt werden. — Brackadon (24) schmilzt den fein zerriebenen Graphit mit Natriumcarbonat, wäscht mit Wasser, Salzsäure und nochmals mit Wasser. Das nach dem Trocknen erhaltene zarte Pulver wird angefeuchtet, in Formen gebracht, luftfrei gemacht und dann unter sehr starkem Druck zusammengepresst. Der so dargestellte Graphit hat das Ansehen, die Härte und Dichte des natürlichen, welchen er in der Leitungsfähigkeit für Elektricität um das 18 fache übertrifft. — Am häufigsten wird das von Brodie (37) angegebene Verfahren angewandt: 14 Thle. fein gepulverter, blättriger Graphit werden mit 1 Thl. chlorsaurem Kali und 2 Thln. conc. Schwefelsäure im Wasserbade erwärmt, so lange sich chlorhaltiges Gas entwickelt; der Rückstand wird mit Wasser gewaschen und getrocknet. Beim Erhitzen dieses getrockneten Graphits entwickeln sich Schwefelsäuredämpfe, der Graphit schwillt dadurch stark auf und bildet ein leichtes, lockeres Pulver von 2·25 spec. Gew., das auf Wasser schwimmt, ohne von ihm benetzt zu werden, während die erdigen Beimengungen zu Boden sinken (38). —

Eigenschaften. Der natürliche Graphit ist zum Theil (Ceylon, Passau) von blättriger Struktur und schwer zerreiblich, zum Theil weicher und leichter zerreiblich, weshalb Brodie »blättrigen« und »amorphen« Graphit unterscheidet. Er krystallisirt (3) hexagonal und zwar rhomboëdrisch. Kenngott (39) beobachtete an Krystallen von Ticonderoga (New-York) $\infty P2$, $2P2$, $\frac{2}{3}P2$; $2P2:0P = 110°$; $\frac{2}{3}P2:0P = 137°$; ausserdem ein Rhomboëder $R = 85°30'$ $R:0P = 122°$. Nordenskjöld (40) dagegen betrachtet die Graphitkrystalle von Ersby und Stoergard in Finnland als monoklin.

Graphit ist stahlgrau, vollkommen undurchsichtig, besitzt Metallglanz, fühlt sich weich und fettig an und ist abfärbend. Das spec. Gew. fand Fuchs zu 2·14; Kenngott zu 2·229; Brodie zu 2·25—2·26; Mène zu 2·105—2·583; es ist also weit niedriger als das des Diamants. Härte = 0·5—1, doch wurde von Kenngott eine Varietät mit der Härte 2 beobachtet. Die specifische Wärme fand Regnault = 0·202 für natürlichen, = 0·197 für Hochofengraphit; Kopp = 0·174 resp. 0·166; Weber fand dieselbe für natürlichen Graphit bei 978° = 0·467. Die Verbrennungswärme fanden Favre und Silbermann pro Atom C = 93564 Calor. für natürlichen und 93144 Calor. für Hochofengraphit (2). Der lineare Aus-

dehnungscoefficient des Graphits (41) ist bei $40° = 0·00000786$, der bei einer Temperaturerhöhung von 1° C. erfolgende mittlere Zuwachs des Ausdehnungscoefficienten in Hundertmilliontel 1·01, die Verlängerung der Längeneinheit von $0°—100° = 0·000796$.

Der Graphit ist ein guter Leiter der Elektricität und ein besserer Wärmeleiter als der Diamant; er verbrennt an der Luft oder in Sauerstoff erhitzt, zu Kohlendioxyd; der dichte Graphit verbrennt leichter als Diamant und als der blättrige Graphit; letzterer verbrennt schwieriger als Diamant; mittelst des Knallgasgebläses erhitzt, verbrennt er in Sauerstoff, verlischt jedoch beim Aufhören des Erhitzens (42).

Beim Verbrennen hinterlässt der Graphit eine wechselnde Menge Asche (43), wie aus folgender von Mène aufgestellter Tabelle hervorgeht (44):

Fundort		Borrowdale	Passau	Mugrau	Ceylon	Schwarzbach	Ural
Spec. Gew.		2·3455	2·3032	2·1197	2·3501	2·1759	2·1759
Flüchtige Bestandtheile		1·10	7·30	4·10	5·10	1·05	0·72
Kohlenstoff		91·55	81·08	91·05	79·40	88·05	94·03
Asche		7·35	11·62	4·85	15·50	10·90	5·25
Bestandtheile der Asche	Kieselsäure	0·525	0·537	0·618	—	0·620	0·642
	Thonerde	0·283	0·356	0·285	—	0·285	0·247
	Eisen	0·120	0·068	0·080	—	0·063	0·100
	Kalk, Magnesia	0·060	0·017	0·007	—	0·015	0·008
Alkalien, Verlust		0·012	0·022	0·010	—	0·017	0·003

Bei Abwesenheit einer chemisch auf ihn wirkenden Atmosphäre wird Graphit auch bei den höchsten Temperaturen nicht verändert. Beim Schmelzen mit Salpeter, Glühen mit Metalloxyden, Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure, Kochen mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure (45) etc. wird Graphit oxydirt. Bei der Oxydation auf nassem Wege entsteht neben Kohlendioxyd noch Graphitsäure (s. d.).

Anwendung. Der Graphit findet eine ausgedehnte Verwendung. Er dient als Material zu den Bleistiften, welche entweder aus Graphitblöcken geschnitten oder aus einem innigen Gemenge von Graphitpulver und fein geschlemmten Thon hergestellt werden. Die plastische Masse wird durch einen kurzen, eisernen Cylinder gepresst, und die so erhaltenen dünnen Stangen durch Erhitzen bei Luftabschluss gehärtet.

Die Passauer und Ypser Tiegel werden aus einem Gemenge von gepulvertem, blättrigem Graphit und feuerfestem Thon hergestellt. Der Graphitzusatz macht die Tiegel besser leitend, so dass sie raschen Temperaturwechsel gut vertragen; er verhindert gleichzeitig das Eindringen oxydirender Feuerluft zu dem Inhalte. Diese Tiegel dienen besonders in den Münzen zum Schmelzen von Gold- und Silberlegirungen, zum Schmelzen von Gussstahl (Krupp) etc.

Eine wichtige und interessante Verwendung findet der Graphit in der Galvanoplastik als leitender Ueberzug der den galvanischen Strom nicht leitenden Formen von Stearin, Gyps, Guttapercha etc. Graphit dient ferner als rostschützender Anstrich für eiserne Oefen (Ofenschwärze), wegen seiner Schlüpfrigkeit für sich oder mit Fett gemengt als Schmiermittel bei Maschinentheilen, oder in Wasserkesseln, um das feste Ansetzen von Wasserstein zu verhindern. In Woolwich benutzt man gereinigten Graphit zum Poliren des Schiesspulvers; der feine Graphitüberzug schützt dasselbe vor Anziehen von Feuchtigkeit, beeinträchtigt allerdings

etwas die Explosionskraft. Eine weitere Verwerthung findet Graphit zur Darstellung des sogen. Rost- oder Nadelpapiers, das zum Einwickeln von Nadeln und feinen Stahlgegenständen dient; es wird der Papiermasse vor dem Schöpfen Graphitstaub zugesetzt wird.

Auch eine arzneiliche Anwendung hat Graphit als *Graphites depuratus* und *Aethiops Graphitae* (Gemenge aus Quecksilber und Graphit) gefunden.

Graphitsäure wurde durch Oxydation von Graphit mittelst Kaliumchlorat und Schwefelsäure oder Salpetersäure zuerst von SCHAFHAEUTL (46), dann von MARCHAND (47) erhalten, jedoch erst von BRODIE (48) rein dargestellt und untersucht; er gab ihr den Namen und fand die Formel $C_{11}H_4O_5$. GOTTSCHALK (49) bezeichnet dagegen $C_{11}H_4O_6$ als die richtige Formel. BERTHELOT (50), der sich eingehend mit dieser Verbindung beschäftigte, nannte sie Graphitoxyd.

Darstellung. 1 Thl. gereinigter Graphit und 3 Thle. Kaliumchlorat werden in einer Retorte vorsichtig mit so viel der concentrirtesten Salpetersäure übergossen, als zur Verflüssigung nöthig ist, und das Gemisch so lange im Wasserbade auf 60—70° erwärmt, bis keine rothen Dämpfe mehr auftreten; das ist nach drei bis vier Tagen der Fall. Alsdann giesst man den Retorteninhalt in viel Wasser, wäscht mit warmem Wasser durch Dekantiren aus und trocknet zuerst im Vacuum, dann bei 100°. Der Rückstand wird noch mehrmals in gleicher Weise behandelt, bis keine weitere Veränderung des Produktes mehr wahrnehmbar.

Lässt man die Einwirkung in Flaschen im Sonnenlichte vor sich gehen, so kommt man schneller zum Ziele; die Reaction tritt bei gewöhnlicher Temperatur ein.

Nach einem anderen verbesserten Verfahren (49) bringt man ein inniges Gemenge von 50 Grm. Graphit und 180 Grm. Kaliumchlorat mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1·52 vorsichtig zusammen, so dass Erwärmung vermieden wird. Dann erwärmt man auf 50—70°, bis die Einwirkung beendet ist. Das Produkt wird durch Dekantiren von der Salpetersäure und dem gelösten Nitrate befreit und einige Male mit Salpetersäure von 1·28 spec. Gewichte im gelinden Wasserbade digerirt. Man filtrirt und presst das Produkt zwischen Fliesspapier, behandelt mit Alkohol, presst wieder ab, schüttelt mit Aether aus und trocknet nach dem Abpressen bei Lichtabschluss. Der Process wird mehrmals wiederholt.

Eigenschaften. Die Graphitsäure ist nach BRODIE eine wahrscheinlich zweibasische Säure, wogegen BERTHELOT ihr den Säurecharakter ganz abspricht. Sie bildet nach GOTTSCHALK rein gelbe, unter dem Mikroskope völlig durchsichtige, im polarisirten Lichte schöne Farben zeigende, sehr dünne Krystalle, die nach MILLER und CHURCH entweder dem monoklinometrischen oder wahrscheinlicher dem rhombischen Systeme angehören (2). Sie färbt sich am Lichte und in Berührung mit Alkalien dunkelbraun bis schwarz; auch wenn sie unter Wasser, Alkohol oder Aether sich befindet, erleidet sie im Lichte dieselbe Veränderung, nicht dagegen unter Salpetersäure. Sie röthet schwach Lakmus, wird vom Wasser wenig, von säure- oder salzhaltigem Wasser gar nicht gelöst; ebenso löst sie sich etwas in Alkohol, nicht aber in Aether, Methylalkohol, Terpentinöl, Benzol, Schwefelkohlenstoff oder Chloroform. Die gelbliche wässrige Lösung scheidet beim Verdampfen, wie bei Zusatz von verdünnten Säuren oder Salzen gelbliche oder braune Flocken ab. Beim Erhitzen explodirt sie unter Erglühen, schwarzen, wie fein vertheilte Kohle aussehenden Rückstand hinterlassend. Erhitzt man Graphitsäure in Rangoonnaphta von hohem Siedepunkte auf 250°, so tritt unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Wasserdampf dieselbe Zersetzung ein; die Naphta färbt sich tief roth und es bleibt 65·77 $\frac{0}{0}$ Rückstand. Derselbe wurde von BERTHELOT Pyrographitoxyd genannt. Unter Vitriolöl wird die Säure graugrün, beim Verdünnen mit Wasser verschwindet die Färbung, beim Kochen damit zersetzt sie sich wie durch Hitze allein. Beim Uebergiessen mit wässrigem

Schwefelammonium oder Schwefelkalium wird sie unter knisterndem Geräusche zu einem wie Graphit aussehenden Körper reducirt; ähnliche Veränderungen treten beim Kochen mit Kupferchlorür oder Zinnchlorür ein (48). Graphitsäure verbindet sich nach BRODIE mit den Alkalien und bildet mit Ammoniak eine durchsichtige Gallerte; durch Schütteln mit Barytwasser entsteht eine sehr hygroskopische, beim Erhitzen heftig explodirende Verbindung. Durch Behandeln mit concentrirter Kalilauge und Auswaschen mit kaltem Wasser erhielt GOTTSCHALK eine braune Verbindung $C_{33}H_{10}O_{18}K_2$.

BERTHELOT beschreibt die Graphitsäure als im feuchten Zustande gelbe, krystallinische Masse, die beim Trocknen braun, zähe, amorph wird, ganz unlöslich in allen Lösungsmitteln ist und beim Behandeln mit Salpetersäure und Kaliumchlorat unverändert bleibt.

Die Graphitsäure zeigt jedoch Verschiedenheiten im Aussehen und Verhalten je nach dem Ursprung des zu ihrer Bereitung verwendeten Graphits. Nur der Graphit von Ceylon und der aus den Sodamutterlaugen abgeschiedene Graphit liefert eine deutlich krystallinische Graphitsäure und nicht abfärbendes Pyrographitoxyd (51). Der steierische und böhmische Graphit giebt eine amorphe Säure und ein stark abfärbendes Pyrographitoxyd. Der Hochofengraphit liefert grüngelbe Schuppen, welche beim Trocknen nicht zusammenhacken und ihr Aussehen nicht ändern; beim Erhitzen findet die Bildung von Pyrographitoxyd unter Erglühen und Aufblähen statt. Die Säure aus elektrischem Graphit endlich bildet ein kastanienbraunes Pulver, das beim Trocknen nicht merklich zusammenbackt; die Zersetzung findet unter Verpuffen statt, wobei Pyrographitoxyd als dichtes, schweres Pulver zurückbleibt.

Pyrographitoxyd oder Pyrographitsäure, $C_{22}H_2O_4$ (BRODIE), bildet eine schwarze, amorphe Masse, welche mit dem Gemenge von Kaliumchlorat und Salpetersäure behandelt, sich fast vollständig löst, indem nur eine sehr geringe Menge Graphitsäure sich wieder bildet. Mit 80 Thln. Jodwasserstoffsäure auf 280° erhitzt, bildet Pyrographitoxyd etwas Methan (BERTHELOT).

Beim Erhitzen von 1 Thl. Graphitsäure mit 80 Thln. Jodwasserstoffsäure vom spec. Gew. 2·0 auf 280° bildet sich eine wasserstoffreichere Verbindung, Hydrographitoxyd, als brauner, amorpher, in allen Lösungsmitteln unlöslicher Körper, der sich beim Erhitzen zersetzt. War die Graphitsäure aus Hochofengraphit gewonnen, so zersetzt sich das Hydrographitoxyd unter Aufblähen und reichlicher Joddampfentwicklung. Bei der Behandlung mit Kaliumchlorat und Salpetersäure liefert jedes Hydrographitoxyd wieder die Graphitsäure, aus der es entstanden war.

II. Organischer oder amorpher Kohlenstoff:

Die dritte Modification des Kohlenstoffs ist amorph; sie ist das Zersetzungsprodukt aller organischer Körper, die Kohlenstoff als nie fehlenden Bestandtheil enthalten. Alle organischen Körper werden durch Hitze zerstört und zwar bei Luftzutritt vollständig, sie werden verbrannt; bei Abschluss der Luft treten Zersetzungen ein derart, dass einfachere Verbindungen entstehen, welche in Gasform entweichen, während ein Theil des Kohlenstoffs in grösserer oder geringerer Reinheit als Rückstand bleibt. Je nach dem Materiale und der Operation erhält die restirende Kohle ein anderes Aussehen und andere Eigenschaften. Die aus starren Körpern, welche, ohne zu schmelzen, verkohlen, wie Holz, Knochen etc., dargestellte Kohle lässt die Struktur des verkohlten Körpers mehr oder minder deutlich erkennen; schmelzen die starren Körper beim Verkohlen, so nehmen sie natürlich die Form des Gefässes, in dem sie erhitzt werden, an, die Struktur des Körpers geht verloren; die

Kohle ist blasig, schaumig. Stets ist die Kohle mehr oder minder verunreinigt durch die unverbrennbaren, anorganischen Bestandtheile, Feuchtigkeit, Wasserstoff, Sauerstoff, event. auch durch Stickstoff. Wird sie nicht sehr stark erhitzt, so enthält sie oft noch unvollkommen zersetzte, organische Substanz.

Um möglichst reine Kohle zu gewinnen, erhitzt man am besten Holz- oder Zuckerkohle, nachdem sie nach einander mit Salzsäure, Kalilauge und Wasser anhaltend ausgezogen ist, im Chlorstrome zum Glühen. Reinen, amorphen Kohlenstoff erhält man auch durch Zersetzen von Kohlendioxyd durch glühendes Kalium oder Natrium, oder durch Einwirken von Phosphor, Bor oder Natrium auf Natriumcarbonat.

Der amorphe Kohlenstoff ist schwarz, undurchsichtig, äusserst schwierig schmelz- und verdampfbar und ausser in einigen Metallen z. B. Eisen unlöslich in allen Lösungsmitteln. Das spec. Gew. ist nach GMELIN 1·57 (Holzkohle) bis 1·885 (Gaskohle). Die spec. Wärme fand REGNAULT 0·241 für Holzkohle und 0·204 für Gaskohle. Der amorphe Kohlenstoff leitet Wärme und Electricität nur dann gut, wenn er längere Zeit der Weissgluth ausgesetzt war. An der Luft oder in Sauerstoff erhitzt, verbrennt er unter intensiver Wärme- und Lichtentwicklung zu Kohlendioxyd, wobei die Aschenbestandtheile zurückbleiben; zur quantitativen Bestimmung der Asche wird dieser Rückstand mit etwas kohlensaurem Ammoniak befeuchtet, nochmals schwach geglüht und dann gewogen. Die Feuchtigkeit lässt sich besonders bei Thierkohle erst beim Erhitzen über 200° völlig entfernen.

Energische Oxydationsmittel wie Kaliumchlorat und Salpetersäure etc. führen den amorphen Kohlenstoff in humusartige, in Wasser lösliche Verbindungen über. Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung erzeugt aus amorpher Kohle, wie auch aus Graphit, Mellithsäure (52).

Die Kohle ist eins der kräftigsten Reductionsmittel.

1. Vegetabilische Kohle. a) Die natürlichen Kohlen hat die Natur selbst in ungeheuren Massen durch einen trocknen Destillationsprocess gebildet. Ueber die Entstehung (53) der Steinkohlen ist man zwar nicht ganz im Klaren, doch ist es sicher, dass sie pflanzlichen Ursprungs sind. Die in Wasser löslichen Bestandtheile, Gummi und Schleim, sind freilich verschwunden, aber die unlöslichen, Stärke und Cellulose, lieferten das Material. Abgesehen von der Faserkohle, welche, wie GÖPPERT dargethan, ihre Abstammung durch die wohlerhaltene Structur von Araucarien klar und sicher verkündet, zeigt nach demselben Forscher selbst die compacteste Kohle, nachdem sie mit Salpetersäure behandelt ist, in ihrer Asche deutlich Parenchym- und Prosenchymzellen; SCHULZE weist noch Cellulose nach. Es ist zwar auffällig, dass sich Pflanzenabdrücke so wenig finden; das liegt aber daran, dass der Verkohlungsprocess Pflanzenstruktur mit Leichtigkeit dem Auge entzieht. So verrathen z. B. die Pechkohlenstämme des weissen Keupersandsteins in Schwaben an ihrem äusseren Umriss und den lenticellenartigen Eindrücken ihrer Oberfläche ganz deutlich den Baumstamm, und doch vermag man in dem ganz compacten Innern keine Spur von Holzstruktur zu entdecken. Günstig für die Kohlenbildung war das in jener Zeit mehr tropisch feuchte Inselklima und vor Allem die dazu verwandten kryptogamischen Gefässpflanzen, welche nicht wie unsere Bäume, Jahrhunderte zu ihrer Vollendung brauchten, sondern in wenigen Monaten voll emporschossen, um dann ebenso schnell wieder zusammenzusinken. So wurden in weit kürzerer Zeit als heute Pflanzenreste in grosser Menge angehäuft, die dann von Strömen tieferen Stellen zugeführt und ausgebreitet wurden.

Der Boden, auf dem diese Pflanzen wuchsen, scheint häufig der Schieferthon gewesen zu sein.

Den grössten Reichthum an Steinkohlen besitzt England. Deutschland besitzt grössere Steinkohlenbecken in der Saargegend, zwischen Lüttich und Aachen, in Westphalen, im Ruhrgebiet, in Oberschlesien — nach Göppert das reichste Kohlenrevier in Europa — Niederschlesien, kleinere in der Provinz Sachsen, bei Zwickau etc.

Mineralogisch (3) kann man folgende fünf Varietäten unterscheiden:

I. Anthracit bildet den Uebergang zu Graphit; er ist eisenschwarz, am härtesten und schwersten, spec. Gewicht 1·3—1·75; besitzt vollkommen muscheligen Bruch, etwas matten Glanz und ist nicht abfärbend. Bitumen fehlt ihm, er ist daher vor dem Löthrohre nicht brennbar, bedeckt sich aber mit Asche; dieselbe dient in Amerika als vorzügliches Düngemittel. Anthracit enthält bis 96§ Kohlenstoff.

Der Begriff Anthracit wird oft ausgedehnt auf alle Kohlen, die mager genug und ohne Bitumen sind, so auf die Schichten von Pennsylvanien, Schottland, Südwallis etc. Unter Umständen können selbst Braunkohlen in Anthracit verwandelt werden, wenn nämlich wie am Meissner in Hessen das Kohlenlager durch Gänge von Porphyr und Basalt durchsetzt wird, welches den nächstgelegenen Kohlen das Bitumen entzieht.

II. Glanzkohle ist sammetschwarz mit starkem Glanze, spröde und zerbrechlich; sie zeigt vollkommen muscheligen Bruch; spec. Gew. 1·25—1·4. Es giebt eine magere und eine fette; die erstere bildet den Uebergang zum Anthracit und flammt nicht, die letztere brennt wegen ihres grossen Bitumengehaltes mit russiger Flamme. Glanzkohle wird in Deutschland vorzugsweise zur Gasbereitung verwandt.

III. Pechkohle besitzt pechartiges Aussehen, bräunliche Farbe, matten, halbopalartigen Glanz und sehr homogenen, grossmuscheligen Bruch. Sie enthält viel Bitumen, brennt daher mit starker Flamme. Hierher gehört auch der im Alterthume so berühmte Gagat, »schwarzer Bernstein«, sowie das zu allerlei Schmucksachen verwandte »Jet« und »Jaïet«.

IV. Cannelkohle ist unter den Kohlen des Steinkohlengebirges die bituminöseste, daher sehr leicht, spec. Gew. 1·2, und mit hoher Flamme brennend. Sie zeigt matten Jaspisbruch und glänzenden Strich, ist daher politurfähig. Sie enthält 74·5§ C, 5·4§ H, 19·6§ O. Beim Erhitzen giebt sie 44§ flüchtige Bestandtheile ab. Trotz ihres dichten Zustandes gehört sie zu den reinsten Abänderungen, denn der Aschengehalt sinkt bis auf 0·5§ herab. Sie wird vielfach zu Gebrauchsgegenständen aller Art verarbeitet und ist am geeignetsten zur Gasfabrikation, liefert jedoch schlechte Coaks.

V. Faserkohle bildet fasrige, etwas seidenglänzende, eckige Platten zwischen Glanzkohle; sie ist im Querbruch grauschwarz matt, sieht zerrieben wie Russ aus, heisst daher auch »Russkohle«. Im Hochofen verbrennt sie nicht, kommt vielmehr mit der Schlacke unverändert heraus.

Praktisch unterscheidet man die Kohlen nach ihrem Verhalten im Feuer. In England unterscheidet man:

a) Caking Coal schmilzt und backt zu einem schwammigen Coaks von grauem, metallischem Glanze.

b) Splint Coal ist am kohlenstoffreichsten und bitumenärmsten; sie dient nicht zur Gasbereitung, findet jedoch direkt Anwendung zur Schmelzung von Eisen und Heizung von Dampfmaschinen.

c) Cannel Coal ist eine dichte Kohle mit mattem Bruche, nicht schmutzend, sie ist reich an Bitumen, brennt mit der stärksten Flamme und hinterlässt nur Asche, keine Coaks.

d) Cherry Coal ist sehr bröcklich, zerfällt beim Drucke zu Sand, welcher die Luftwege verstopft, kann daher nur mit Splint Coal gemischt verwandt werden.

Jünger und weniger verändert als die Steinkohle ist die Braunkohle. Sie entstammt dem Tertiär, tritt im Pariser Becken bereits im untersten Tertiärgebirge unter dem Grobkalk, in Deutschland jedoch meist im mittleren Tertiär auf. Sie verräth deutlich ihre pflanzliche Abstammung, Pflanzenreste sind in grosser Menge in ihr angehäuft; namentlich in der »Blätterkohle« haben sich Pflanzentheile aller

Art, Bast, Tannenzapfen, Früchte, Kätzchen mit Blüthenstaub u. s. w., erhalten. Von besonderem Interesse ist die »Blätterkohle« auch, weil sie uns Kunde giebt von der Fauna jener Zeit, denn sie enthält Einschlüsse von Insekten, Fischen, Fröschen, Krokodilreste, Vogelfedern, Knochen von einem Moschusthiere u. s. w. (54). Die Braunkohle scheint sogar noch unzersetzte Holzfaser zu enthalten, denn unter ihren Destillationsprodukten findet sich stets Essigsäure (55). Der Bitumengehalt der Braunkohlen ist meist geringer als der fetter Steinkohlen; die Coaks sind schlecht.

Den Uebergang von den Steinkohlen und nocb ganz das Ausseben derselben zeigend, doch mit braunem Striche, bildet die muschelige Braunkohle (Pechkohle, edle Braunkohle); sie hat ein spec. Gew. von 1·2; sie scheidet sich in der gemeinen Brannkohle nesterweis aus. Ihr Glanz ist meist gleich dem der Pechkohle, übertrifft mitunter jedoch den der Glanzkohle.

Moorkohle, die gemeinste Braunkohle, ist schwarz wie Moor, doch häufig anch stark ins Braun übergehend. Sie ist derb mit ebenem Bruche nnd glänzendem Striche und sehr feucht. Sie wird u. a. zu einem braunen Haarfärbemittel (56) benützt. In Moorkohle eingebettet findet sich in ganzen Stämmen mit mehr oder weniger deutlichen Verästelungen

Bituminöses Holz vor, meist Coniferenhölzer, *Thuja*- und Cypressenarten von riesenhafter Grösse; die Textur erhalten wie bei lebenden Pflanzen; es lässt sich sägen und spalten. Die schwarzen Hölzer zeigen auf dem Querbruche öfters einen dentlichen Ansatz von Verkohlung; die nussbraunen sind schwimmend leicht, lassen sicb hobeln und glätten wie Holz, dle zerreiblichen geben eine scböne braune Farbe: Cölnische Umbra. Wegen ausgezeichnet schöner nnd wobl erbaltener Stämme hat die Grube Bleibtreu a. d. Hardt im Siebengebirge einen besonderen Ruf.

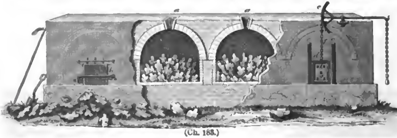
Die Blätterkohle bildet eigenthümliche, pappig verfilzte, biegsame Massen, deren dünne Schieferung von der grossen Beimengung von Thon herrührt. Sie hinterlässt oft mehr als die Hälfte an Asche.

Die Braunkohlenformation liefert einer Reihe von Alaunwerken ihr Material, die Alaunerde.

Unmittelbar an die jüngsten Braunkohlen schliesst sich der dem Alluvium angehörende Torf an, welcher meist Sphagnumarten zu seiner Bildung in Anspruch nimmt. Die abgestorbenen Pflanzen zersetzen sich unter dem Einfluss von Wasser und Luft und bilden unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Sumpfgas den Torf.

Die Anwendung der natürlichen Kohlen als Brennmaterial, zu Sprengstoffen (61), sowie zur Bereitung des Leuchtgases und der dabei auftretenden flüchtigen Produkte ist bekannt; ebenso dass die Steinkohlen als Zuschlag zu Erzen, sowie zur Darstellung von Coaks dienen. In neuerer Zeit (57) werden die natürlichen Kohlen auch in der Gerberei und Färberei angewendet, indem dieselben mit kochender Natronlauge erschöpft werden, darauf das Alkali in Carbonat übergeführt und das Extract nach dem Absetzen zum Gerben, Nachgerben und Färben benutzt wird.

b) Cokes (62), Kokes, Kohks, Coaks heisst die Kohle der Steinkohlen. Das Vercoken der Steinkohlen findet entweder in Oefen oder in Meilern statt. Figur 183 veranschaulicht einen Cokesofen; derselbe ist innen mit feuerfesten Steinen



(Ch. 183.)

ausgefüttert. *a* sind die Abzugsöffnungen für die entweichenden Gase und Dämpfe; durch die Thüren *b* wird der Ofen beschickt und die Cokes herausgezogen; in denselben befinden sich verschliessbare Oeffnungen zur Regelung des Luftzutritts. Die Steinkohlen, namentlich das Klein von Back- und Sinterkohlen, kommen auf die glühende Sohle des Ofens, erweichen und geben brennbare Gase, durch deren Flamme der Ofen glühend erhalten wird, und die Cokes vor Verbrennung geschützt werden. Die Flamme der entweichenden Gase wird jetzt vielfach zum Heizen von Dampfkesseln etc. benutzt.

Blähen sich die Steinkohlen sehr auf, so werden die grossen Blasen durch Umknicken zerstört, um dichte, weniger zerbrechliche Cokes zu erhalten. Die Vercokung ist beendet, wenn keine brennbaren Gase mehr auftreten. Dann werden die Cokes herausgezogen und durch Uebergiessen mit Wasser gelöscht. Der Ofen wird sogleich wieder beschickt.

Der Steinkohlenmeiler besteht aus einem $1\frac{1}{2}$—2 Meter hohen und $\frac{1}{2}$—$\frac{3}{4}$ Meter weiten, durchbrochen gemauerten Schacht, um den Steinkohlen geschichtet sind, so zwar, dass die Grösse der Stücke nach oben und den Seiten hin abnimmt, die Decke aus Kohlenklein gebildet wird. Der Meiler wird durch den Schacht entzündet und durch auf die Decke geschüttete »Lösche« (Cokesabfall) der Zug des Feuers geregelt. Wo die Decke so dicht ist, dass die Feuergase nicht mehr durch sie hindurchgehen können, zieht das Feuer nicht mehr. Erscheint schliesslich am Fusse des Meilers die Flamme rauchfrei und nicht mehr leuchtend, so wird der Schacht durch einen Deckel geschlossen und die Cokes gelöscht.

Ganz ähnlich ist die Vercokung in offenen Oefen; der Zug wird hier durch vertikale, in den Längsmauern angebrachte und horizontale, aus Kohlen gebildete Kanäle auf der Sohle des Ofens geregelt.

Grosse Mengen Cokes werden in den Gasfabriken als Rückstand der trocknen Destillation der Steinkohlen gewonnen.

Eigenschaften. Die Cokes sind eine metallglänzende, blasige Kohle. Sie leiten die Wärme gut, um so besser, je dichter sie sind, lassen sich daher schwierig entzünden und brennen dann nur bei sehr starkem Zuge fort. Sie verbrennen ohne Rauch und sind zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen vorzüglich geeignet. Sie sind gute Leiter der Elektricität und kommen darin wie durch ihre specifische Wärme dem Graphit nahe. Gute Cokes enthalten etwa 91·3 % C., 0·33 % H., 2·17 % O und N und 6·2 % Asche (58).

Verwendung. Die Cokes finden vorzugsweise als Brennmaterial und zur Verhüttung von Eisenerzen Anwendung.

c) Die Gas oder Retortenkohle wird als Nebenprodukt bei der Leuchtgasfabrikation gewonnen. Sie ist das Zersetzungsprodukt von Kohlenwasserstoffen und setzt sich an den oberen Theil der Retorte und ihren Hals als eisengraue, harte, schieferige Masse ab. Die direkt der Retortenwand ansitzende Schicht ist völlig frei von Wasserstoff und hat ein spec. Gew. von 2·356, während die weiter abliegenden Schichten leichter sind und etwas Wasserstoff enthalten.

Die Gaskohle lässt sich auch darstellen durch Leiten von Aethylen durch eine weissglühende Porcellanröhre (4).

Eigenschaften. In ihren physikalischen Eigenschaften kommt die Retortenkohle dem Graphit äusserst nahe.

Verwendung. Die Gaskohle dient namentlich zur Herstellung von Kohletiegeln, sowie der Kohlecylinder und Platten der BUNSEN'schen Batterie und der Kohlepole für das elektrische Licht (38); passend zerkleinert ist sie ausgezeichnet zur Erzeugung sehr hoher Temperatur.

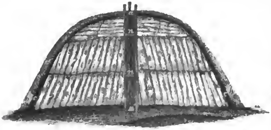
d) Glanzkohle bleibt als Rückstand bei der Verkohlung resp. trockenen Destillation schmelzender, organischer Substanzen, wie Zucker, Stärke etc. Um reine Glanzkohle zu erhalten, erhitzt man aschefreien Zucker und glüht die restirende Kohle im trocknen Chlorstrome.

Digitized by Google

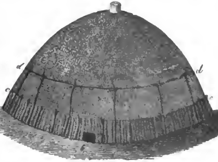
Eigenschaften. Die Glanzkohle stellt eine glänzende, blasige, leicht zerreibliche Masse dar; ihre Dichte und Härte, damit ihr Leitungsvermögen für Wärme und Elektricität hängt von der Temperatur, welcher sie ausgesetzt war, ab.

Verwendung. Reine Glanzkohle wird als Reductionsmittel, namentlich bei der Darstellung flüchtiger Chloride aus Oxyden, verwandt, da sie keine Asche enthält, deren Kieselerdegehalt stets eine Verunreinigung des betr. Chlorides mit Chlorsilicium herbeiführt. Die aus stickstoffhaltigen organischen Substanzen wie Leder, Hufen, Klauen etc. gewonnene stickstoffhaltige Glanzkohle ist ein werthvolles Material für die Darstellung von Blutlaugensalz.

e) **Holzkohle** (59) ist das rückständige Produkt der Verkohlung oder trocknen Destillation des Holzes. Die Verkohlung geschieht gewöhnlich in den sogen. Meilern, wobei die gebildeten Zersetzungsprodukte, nachdem sie zur Austrocknung und so zur Vorbereitung der übrigen Holzmasse für die Verkohlung gedient haben, entweichen.



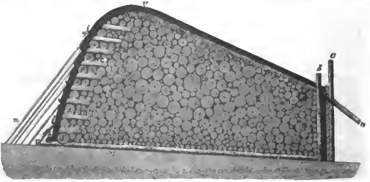
(Ch. 184.)



(Ch. 185.)

Ein Meiler ist ein aus grösseren Holzstücken aufgeschichteter, mehr oder weniger halbkugeliger Haufen, welcher mit einer Decke von Erde und Kohlenstaub versehen ist. Haben die Holzscheite eine senkrechte Stellung, meist um einen oder mehrere Pfähle — Quandel — so nennt man den Meiler »stehend« (Fig. 184 u. 185), liegen die Hölzer horizontal, so ist der Meiler »liegend«. Die in Oestereich und Schweden gebrauchten liegenden Meiler werden aus ungespaltenem Nadelholze aufgebaut und haben die Form eines länglichen Vierecks, dessen Decke nach der Seite, wo der Meiler entzündet wird, etwas geneigt ist (Fig. 186).

Man entzündet den Meiler in der Mitte über der Sohle und leitet die Verkohlung durch Oeffnen und



(Ch. 186.)

Digitized by Google

Schliessen der in der Decke befindlichen Luftlöcher, so dass sie von innen fortschreitet, wobei der Meiler allmählich kleiner wird, jedoch da die Decke gleichmässig nachsinkt, seine Form im Grossen und Ganzen behält. Zeigt sich schliesslich am Fusse des Meilers blauer Rauch und nicht leuchtende Flamme, so ist die Verkohlung beendet. Nach etwa 24 Stunden werden die glühenden Kohlen herausgezogen und durch Wasser gelöscht.

Im Prinzipe ähnlich ist die Verkohlung in den sogen. Meileröfen, gemauerten Räumen, in denen durch verschliessbare Oeffnungen der Luftzug geregelt wird. Die Ausbeute an Kohle ist hier bedeutend geringer, da die bewegliche Decke fehlt und so grosse, lufthaltige Räume entstehen, in denen viel Kohle verbrennt. Dafür gewinnt man aber die flüchtigen Zersetzungsprodukte, die durch Röhren abgeleitet werden.

Die Kohle, welche zur Fabrikation von Schiesspulver, wo eine Verunreinigung mit Sand gefährlich wäre, dienen soll, wird häufig in in die Erde versenkten gusseisernen Kesseln dargestellt. Sobald die Flamme erlöschen soll, wirft man Holz nach, bis der Kessel mit glühender Kohle angefüllt ist. Dann schliesst man denselben mit einem Deckel, welcher mit kleinen Löchern für die noch entweichenden flüchtigen Bestandtheile versehen ist.

Die trockene Destillation des Holzes, bei der man die Kohle als Nebenprodukt gewinnt, geschieht in aufrechten oder liegenden eisernen Cylindern, welche von der Flamme umspült werden. Vielfach geschieht diese Verkohlung jetzt auch durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf in die liegenden Cylinder.

Die Ausbeute an Kohle ist sehr verschieden, sie richtet sich nach der Natur des Holzes, nach dem Feuchtigkeitsgehalte desselben, sowie nach der Art, in der die Verkohlung vorgenommen wird. Völlig bei 150° ausgetrocknetes Holz giebt fast noch einmal soviel Kohle, als nicht getrocknetes, weil in letzterem Falle das Wasser durch die glühende Kohle zersetzt und ein beträchtlicher Theil des Kohlenstoffs als Kohlenoxyd fortgeführt wird. Ebenso erhält man bei langsamer Verkohlung fast die doppelte Ausbeute als bei rascher.

Man unterscheidet Roth- und Schwarzkohle; die erstere wird durch unvollkommene Verkohlung bei möglichst niederer Temperatur dargestellt. Sie ist mehr oder weniger dunkelbraun und enthält mehr Wasserstoff und Sauerstoff als die Schwarzkohle. Wegen ihrer leichten Entzündlichkeit benutzt man sie häufig zur Schiesspulverbereitung.

Bei 150° wird Holz völlig getrocknet, bei 220° färbt es sich vollständig braun, bei 280° nach einiger Zeit schwarzbraun und bei 310° verwandelt es sich in eine schwarzbraune, leicht zu pulvernde Masse. Solche Kohle fängt schon bei 180° Feuer, während gute Schwarzkohle nicht unter 700° sich entzündet. Folgende Tabelle zeigt die Zusammensetzung von bei verschiedener Temperatur bereiteter Holzkohle:

	270°	350°	432°	1023°	1100°	1250°	1300°	1500°	Ueber 1500°
Kohlenstoff	70·45	76·64	81·64	81·97	83·29	88·14	90·81	94·57	96·51
Wasserstoff	4·64	4·14	1·96	2·30	1·70	1·41	1·58	0·74	0·62
Sauerstoff u. etwas Stickstoff	24·06	18·61	15·24	14·15	13·79	9·25	6·46	3·84	0·93
Asche	0·85	0·61	1·16	1·60	1·22	1·20	1·15	0·66	1·94

Faisst (60) analysirte mehrere Sorten von Holzkohle mit folgendem Resultate:

	Meilerkohle aus Buchenholz	Harte Kohle einer Holzessigfabrik	Leichte Kohle einer Gasfabrik
Kohlenstoff	85·89	85·18	87·43
Wasserstoff	2·41	2·88	2·26
Sauerstoff und Stickstoff	1·45	3·44	0·54
Asche	3·02	2·46	1·56
Wasser	7·23	6·04	8·21

Eigenschaften. Die Holzkohle besitzt die vollständige Struktur des Holzes. Ist sie bei der gewöhnlichen Verkohlungstemperatur aus nicht saftreichen, harzfreien Hölzern wie Lindenholz gewonnen, so ist sie nicht glänzend und höchst porös, während saftreiches und harzhaltiges Holz eine Kohle liefert, welche im Innern der Zellen die aus den schmelzenden Saftbestandtheilen und dem Harze entstandene Glanzkohle enthält.

Die physikalischen Eigenschaften der Holzkohle sind abhängig von der Natur des Holzes und vor allem von der Verkohlungstemperatur. Je höher die letztere war, desto besser leitet die Kohle Elektricität und Wärme, um so schwerer also ist sie auch entzündlich. Am leichtesten entzündlich ist die Kohle aus Weidenschwamm, die sich beim Erhitzen auf 305° von selbst entzündet.

Auch das spec. Gewicht hängt von der Verkohlungstemperatur ab; war dieselbe nicht hoch, so ist die Dichte der Kohle geringer als die des Holzes, die etwa 1·52 ist; sie wächst mit der Temperatur bis auf 2·0. Die Härte der Holzkohlensubstanz ist so beträchtlich, dass ihr Pulver als gutes Polirmittel für Metalle dient. Die Leichtzerreiblichkeit der porösen Holzkohle rührt von der zelligen Struktur und der Zerbrechlichkeit der verkohlten, dünnen Zellenwände her.

Die gute Beschaffenheit einer Holzkohle ergiebt sich durch den glänzenden, schwarzen Bruch, den hellen Klang beim Anschlagen mit einem harten Gegenstand, sowie durch Verbrennen ohne Rauch und Flamme.

Die Holzkohle besitzt die werthvolle Fähigkeit, Gase und Dämpfe in grosser Menge zu absorbiren (63) und zwar um so mehr, je poröser dieselbe, je grösser also die Oberfläche ist, die dem zu absorbirenden Körper dargeboten wird. Im höchsten Grade hat sie die feinporige Buchsbaumkohle. Dieselbe absorbirt (64) bei 12° und 724 Millim. Druck

Ammoniak	90 Vol.
Chlorwasserstoff	85 „
Schweflige Säure	65 „
Schwefelwasserstoff	55 „
Stickoxydul	40 „
Kohlendioxyd	35 „
Kohlenoxyd	9·4 „
Aethylen	35 „
Sauerstoff	9·2 „
Stickstoff	7·5 „
Wasserstoff	1·75 „

Man sieht, je leichter löslich ein Gas in Wasser, desto grösser ist die von Kohle absorbirte Menge desselben.

Eichenkohle absorbirt nach LASSAIGNE das 37fache, Birkenkohle das 23fache, Torfkohle das 15fache Volum Ammoniak. Ausführliche Untersuchungen sind von HUNTER (65, 66) über die Absorptionsfähigkeit der Cocosnussholzkohle angestellt worden.

Unter der Luftpumpe, sowie beim Erwärmen entlässt die Holzkohle wieder die absorbirten Gase.

Die von Holzkohle aufgenommenen Gase haben häufig eine grössere Reactionsfähigkeit als die Gase für sich. Leitet man z. B. über mit Chlor gesättigte Kohle Wasserstoff, so entsteht Chlorwasserstoff (67). Die mit Gasen gesättigte Kohle ist oft geeignet, die Gase in den tropfbar flüssigen Zustand überzuführen.

Von hoher Wichtigkeit ist die Eigenschaft der matten, porösen Holzkohle, Riech-, Fäulniss- und Farbstoffe zu absorbiren, sowie die verschiedensten Substanzen, z. B. aus Metallsalzlösungen Metallsalze oder Metalloxyde, aus alkaloidhaltigen Lösungen die Alkaloide aufzunehmen. Es beruht darauf eine Methode zur Auffindung von Alkaloiden (68). Diese Eigenschaft der Holzkohle, Substanzen aus Lösungen an sich zu ziehen, ist eine sogen. Flächenwirkung, die aber chemische Anziehung von einiger Stärke zu überwinden vermag. Die Substanzen werden auf der Oberfläche der Kohle abgelagert, ohne eine Veränderung zu erleiden und können durch geeignete Behandlung derselben wieder entzogen werden.

In manchen Fällen und namentlich nach einiger Zeit tritt allerdings auch eine chemische Reaction ein, so wird z. B. Bleioxyd allmählich zu Blei reducirt (Graham); in manchen Metallsalzlösungen wird durch glühende Kohle eine Reduction hervorgebracht, wobei sich das Metall mit dem ihm eigenen Glanze auf der Kohle niederschlägt.

Einmal zum Entfärben benutzte Kohle kann man durch Ausglühen nicht wieder brauchbar machen, weil die durch die Verkohlung der auf der Oberfläche abgelagerten Substanz entstehende Glanzkohle wenig Absorptionsfähigkeit besitzt und die Poren der Holzkohle verstopft. Aus dem gleichen Grunde ist auch die Kohle saft- und harzreicher Hölzer zum Entfärben wenig geeignet.

Es wurde bereits der fäulnisswidrigen Eigenschaft der Holzkohle gedacht; dieselbe beruht nach Stenhouse (69) darauf, dass der in den Poren der Kohle verdichtete Sauerstoff eine rasche Oxydation der organischen Substanz und dadurch eine beschleunigte Verwesung herbeiführt; es können somit flüchtige Fäulnissprodukte nicht auftreten. Cadaver von Katzen, Tauben u. s. w. waren in sechs bis acht Monaten ohne Entwicklung übelriechender Produkte so vollkommen verwest, dass nur die Knochen übrig geblieben waren.

Verwendung. Die Anwendung der Holzkohle ist eine vielseitige. Sie dient als Heizmaterial, zur Fabrikation von Schiesspulver, als kräftiges Reductionsmittel, zu Löthrohrproben, zur Entfuselung von Alkohol, zur Reinigung der Zimmerluft von Tabak- etc. -Dämpfen, zur Reinigung und Conservirung von Trinkwasser, Fleisch- und anderen Nahrungs- und Genussmitteln u. s. w. Auch im Arzneischatze hat sie als *Carbo Ligni pulv.* einen Platz gefunden.

f) Russ, *Fuligo* (Kienruss, Lampenruss) ist sehr fein vertheilter Kohlenstoff, welcher sich aus dem Rauche unvollständig verbrennender, kohlenstoffreicher Körper absetzt. Bringt man in eine leuchtende Flamme einen kalten Gegenstand, z. B. einen Porcellanteller, so schlägt sich der in der Flamme fein vertheilte Kohlenstoff als Russ auf demselben nieder.

Der gewöhnliche Russ des Handels, Kienruss, wird durch Verbrennen von harzreichem (Kien-) Holze und Abfällen vom Ausschmelzen des Fichtenharzes, ferner von Theer und fetten, russenden Steinkohlen gewonnen. Die Anlagen zum Kienrussbrennen sind sehr verschieden. Die einfachste, allerdings etwas feuergefährliche Methode von Fremy und Pelouze besteht darin, dass man Harzabfälle in eisernen oder irdenen Gefässen, die in einer hölzernen, mit grobem Zeuge ausgeschlagenen Kammer stehen, verbrennt. Der Russ setzt sich an dem Zeuge an. Gewöhnlich liegt jedoch der Feuerraum ausserhalb der Kammern, und der russige Rauch wird durch einen Kanal in dieselbe geführt. Die Decke der Kammer besteht, um den nöthigen Zug herbeizuführen, aus einem Trichter von Flanell, an dem der Russ haften bleibt, während die Gase durch die Poren entweichen. In dem Kanale setzt sich der durch verflüchtigte, nicht verbrannte, theerartige Produkte (Phenol, Kreosot etc.) verunreinigte »Glanzruss« in glänzend schwarzen, blättrigen Massen ab; derselbe hat einen eigenthümlichen brenzlichen Geruch und Geschmack.

Vielfach dienen auch mehrere mit einander verbundene Kammern zum Sammeln des Russes; es fehlt dann die poröse Decke, dafür steht die letzte Kammer mit einem Zugschornsteine in Verbindung. Statt der Kammern dienen auch senkrechte, cylindrische Säcke, die abwechselnd oben und unten durch weite Blechröhren mit einander in Verbindung stehen und ganz unten in einen Blechtrichter mit Schieber enden, durch welchen der Russ entfernt wird.

»Lampen- oder Oelruss«, ein feinerer, sehr zarter Kienruss, wird erhalten, indem man Metalldeckel über Oellampen aufhängt oder über eine Reihe derselben eine Walze sich drehen lässt.

Um den Russ von der anhaftenden Feuchtigkeit und den Theerölen, event. auch Ammonsalzen, zu befreien, wird derselbe gestampft und dann stark geglüht. Um ihn völlig von Kohlenwasserstoffen zu befreien, muss man ihn längere Zeit im trockenen Chlorstrome glühen. Kubel analysirte durch Aether extrahirten und stark geglühten Russ aus Terpentinöl und fand 99§ C uod 0·6§ H.

Verwendung. Der Russ bildet das werthvolle Material zur Bereitung der Druckerschwärze, schwarzer Oelfarben und Tuschen; er dient ferner zum Ausfüttern von Tiegeln. Der »Glanzruss« fand früher in der *Tinct. Fuliginis* auch arzneiliche Anwendung.

2. Animalische Kohle. Thierkohle, Knochenkohle, *Carbo animalis*, Beinschwarz, *Spodium*, *Ebur ustum* wird bereitet, indem man durch Schwefelkohlenstoff und durch Auskochen mit Wasser von Fett befreite Knochen entweder in eisernen Cylindern oder Retorten der trocknen Destillation unterwirft und die dabei auftretenden flüchtigen Bestandtheile, das ätherische Thieröl, auffängt oder in eisernen bedeckten Töpfen verkohlt, wobei die Nebenprodukte verbrannt werden. Die verkohlten Knochen werden durch besondere Maschinen gekörnt, der dabei entstehende pulverige Abfall kommt als *Ebur ustum* in den Handel.

Die getrocknete Thierkohle enthält durchschnittlich nur 10§ stickstoffhaltige Kohle, der Rest ist Knochenerde (ca. 84§ phosphorsaurer Kalk incl. kleiner Mengen phosphorsaurer Magnesia und 6§ kohlensaurer Kalk), durch welche die Kohle in sehr fein vertheiltem Zustande erhalten wird.

Um die Knochenkohle zu reinigen, d. h. von den anorganischen Bestandtheilen zu befreien, wird sie mit verdünnter Salzsäure digerirt, mit Wasser gewaschen und geglüht. Durch Glühen mit kohlensaurem Kali soll dieselbe an Wirksamkeit noch bedeutend gewinnen.

Eigenschaften. Die Knochenkohle besitzt wegen ihrer äusserst feinen Vertheilung ein noch weit grösseres Absorptionsvermögen für Farb-, Riech-, Bitterstoffe, Alkaloide etc. als Holzkohle. Je nach der Darstellung ist sie von verschiedener Wirksamkeit; sie zeigt sich auch verschieden wirksam gegenüber verschiedenen Farbstoffen.

Bussy fand, dass 1 Grm. gewöhnliche Knochenkohle 32 Grm. Indiglösung (0·001 Indigo enthaltend) und andererseits 9 Grm. Melasse entfärbt. Indem er jede dieser Zahlen = 1 setzte, fand er das Entfärbungsvermögen nachstehender Kohlen.

	Indig	Zuckerlösung
Knochenkohle	1·0	1·0
Knochenkohle mit Salzsäure behandelt	1·9	1·6
Knochenkohle, mit Salzsäure behandelt, dann mit K_2CO_3 geglüht und ausgewaschen	45·0	20·0
Geglühter Kienruss	4·0	3·3
Kienruss mit K_2CO_3 geglüht und ausgewaschen	15·2	10·6
Eiweiss oder Leim mit K_2CO_3 geglüht und ausgewaschen	35·0	15·5
Blut mit Kalkphosphat geglüht	12·0	10·0
Blut mit Kalkcarbonat geglüht	18·0	11·0
Blut mit Kaliumcarbonat geglüht	50·0	20·0

Digitized by Google

Verwendung. Die wichtigste Anwendung findet die Knochenkohle in den Zuckerfabriken, wo sie zum Entfärben, Entkalken und Entsalzen des Zuckersaftes dient. Im Laboratorium wird sie ebenfalls häufig, namentlich zum Entfärben von Flüssigkeiten gebraucht. *Ebur ustum* dient vorzugsweise zur Bereitung der Schuhwichse.

Eine ähnliche Kohle ist die Blutkohle, welche durch Verdampfen von 4 Thln. frischen Blutes mit einem Theil Pottasche, Glühen des Rückstandes, Auskochen mit Salzsäure und Wasser und nochmaliges Glühen bereitet wird.

Kohlenstoffhydrat, $C_{11}3H_2O$ (79) und $C_{12}3H_2O$ (80).

Bildung. Bei der Zersetzung von kohlenstoffhaltigem Eisen durch Metallchloride.

Darstellung. Man behandelt Gusseisen zuerst mit Kupfersulfatlösung, darauf mit salzsäurehaltiger Eisenchloridlösung. Es restirt das durch kieselsäurehaltige Asche und andere Substanzen stark verunreinigte Kohlenstoffhydrat.

Eigenschaften (80). Das Kohlenstoffhydrat verbrennt leicht an der Luft; im Rohre erhitzt, verändert es bei 150° noch nicht sein Gewicht, bei 200° verliert es 6·5, bei 325° 18·1 %. Der Verlust rührt jedoch nicht nur von Sauerstoff und Wasserstoff, sondern auch von Kohlenstoff her. Bei noch höherer Temperatur wächst der Verlust, doch gelingt es nicht, reinen Kohlenstoff zu erhalten. Bei längerem Erhitzen in reinem Wasserstoffgas erhält man ein Produkt, das fast keinen Sauerstoff und nur 2·7—3·0 % Wasserstoff neben Kohlenstoff enthält.

Das Hydrat ist in Wasser, Alkohol, Salzsäure und Schwefelsäure unlöslich. Salpetersäure dagegen löst es vollständig mit braunrother Farbe, das entstandene Produkt nähert sich der Formel $C_{22}H_{17}(NO_2)O_{11}$ nach SCHÜTZENBERGER, $C_{24}H_{16}(NO_2)O_{12}$ nach ZABOUDSKY; es löst sich leicht in Alkohol, Salpetersäure und Alkalien, nicht in Aether. Aus der alkalischen Lösung wird es durch Salzsäure gefällt. Beim Erhitzen im Rohre tritt Blausäuregeruch auf.

Das Kohlenstoffhydrat liefert mit Chlor, Brom und Jod halogenhaltige Produkte. Das Jodderivat entspricht der Formel $C_{60}H_{29}JO_{15}$(?).

Kohlenoxyd.*) Kohlenstoffmonoxyd. Formel: CO. Das Kohlenoxyd wurde zuerst 1776 von LASONNE (1) durch Glühen von Kohle mit Zinkoxyd erhalten, 1796 stellte PRIESTLEY es durch Glühen gut calcinirter Holzkohle mit Hammer-

*) 1) Mem. Paris. Akad. 1776. 2) GMELIN-KRAUT, Handbuch der anorg. Chemie 1, 2. 3) GRAHAM-OTTO, Ausf. Lehrb. d. anorg. Chem. 2. 4) A. LEDEBUR, Chem. Centralbl. 1883, pag. 77 u. 253; Jahresber. 1883, pag. 1754. 5) BOUSSINGAULT, Ann. Chim. Phys. (3) 66, pag. 295. 6) CALVERT, Compt. rend. 57, pag. 873. 7) BUNSEN, POGG. Ann. 46, pag. 193 u. 50, pag. 81. 8) HAUTEFEUILLE u. PARNY, J. pr. Ch. 1873, pag. 997; u. 1874, pag. 1083. 9) A. W. HOFMANN, Ann. Chem. 113, pag. 140. 10) DEVILLE, Compt. rend. 59, pag. 873. 11) LONG, Ann. Chem. 192, pag. 288. 12) KÖHLER, Ber. 11, pag. 205. 13) NOACK, Ber. 16, pag. 75. 14) BERTHELOT, Compt. rend. 96, pag. 298; Bull. soc. ch. (2) 40, pag. 362; Ann. chim. Phys. (5) 30, pag. 547; Jahresber. 1883, pag. 333. 15) FOWNES, Ann. Chem. 48, pag. 38. 16) GRIMM u. RAMDOHR, Ann. Chem. 98, pag. 128. 17) L. P. KINNICUT, Am. Chem. Journ. 5, pag. 43. 18) cf. auch VIELLE, Compt. rend. 96, pag. 1218—21 u. 1358—61; Jahresber. 1883, pag. 139. 19) FAVRE u. SILBERMANN, Ann. Chim. Phys. (3) 34, pag. 450. 20) THOMSON, Ber. 6, pag. 1553. 21) BUNSEN u. PAULI, Ann. Chem. 93, pag. 16. 22) CARIUS, Ann. Chem. 94, pag. 135. 23) BÖTTINGER, Ber. 10, pag. 1122. 24) CAILLETET, Compt. rend. 85, pag. 1223 u. 1217. 25) WROBLEWSKY, Jahresber. 1884, pag. 328; Mon. 6, pag. 237. 26) K. OLSZEWSKY, Compt. rend. 99, pag. 706; Jahresber. 1884, pag. 37. 27) LEBLANC, Jahresber. 1850, pag. 253. 28) TYNDALL, London. R. Soc. Proc. 35, pag. 129; Chem. News 47, pag. 169; Jahresber. 1883, pag. 339. 29) BERTHELOT, Compt. rend. 68, pag. 1035; BUNSEN, POGG. Ann. 131, pag. 161;

schlag dar, hielt es aber für eine Wasserstoffverbindung. CRUIKSHANK, der es durch Glühen von Kohle mit Metalloxyd darstellte, schloss aus dem spec. Gewichte, dass es nicht Kohlenwasserstoff sei, doch erst CLEMENT und DESORMES erkannten die richtige Zusammensetzung und fanden auch, dass es beim Ueberleiten von Luft über glühende Kohlen entsteht.

Bildung. Das Kohlenoxyd bildet sich beim Verbrennen von Kohle oder von Kohlenstoff haltigen Substanzen und zwar nimmt die Menge des entstehenden Oxyds mit der Temperatur zu. Holzkohle liefert bei 350° 78·6 % Kohlendioxyd und 21·4 % Kohlenoxyd, dagegen bei 1100° nur 1·3 % Dioxyd und 98·7 % CO (4). Es bildet sich ferner bei der Oxydation vegetabilischer Substanzen durch Luft oder Sauerstoff, namentlich von Pyrogallussäure, Gallussäure und Gerbsäure in alkalischer Lösung (5, 6); beim Glühen vieler Sauerstoff haltiger Verbindungen bei Luftabschluss, es findet sich daher im Leuchtgase. Kohlenoxyd entsteht ferner beim Glühen solcher Metalloxyde (CuO, Fe_2O_3 etc.), welche ihren Sauerstoff erst bei hoher Temperatur abgeben mit Kohle; es findet sich daher in den Gichtgasen der Eisenhochöfen und zwar zu 25—32 % (7), den Schweissöfen, den Kupferschmelzöfen zu 13—19 % und findet sich neben Kohlendioxyd, Wasserstoff und Stickstoff im Gusseisen, Schmiedeeisen und Stahl (8); es bildet sich auch beim Glühen von Kohle mit Kaliumcarbonat, Kalkcarbonat oder Natriumsulfat. Kohlendioxyd wird in hoher Temperatur von Kohle, Eisen, Zink (13), Kupfer zu Kohlenoxyd reducirt; Kohlendioxyd zerfällt bei 1300° (10), sowie durch Einwirkung des elektrischen Funkenstroms (9) in Oxyd und Sauerstoff. Beim Ueberleiten von Wasserdampf über hellglühende Kohlen entsteht ein Gemisch von Wasserstoff, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd (»Wassergas«). Nach LONG (11) entsteht dabei zunächst nur Dioxyd, das dann durch die überschüssige Kohle zu Oxyd reducirt wird. Auch beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff mit Kohlendioxyd durch eine glühende Röhre entsteht Kohlenoxyd (12). Leitet man bei Rothgluth Schwefeldioxyd über reine Holzkohle, so entsteht CO (neben

Jahresber. 1867, pag. 39; LE CHATELIER, Bull. soc. chim. (2) 39, pag. 2—6; Jahresber. 1883, pag. 151. 30) H. B. DIXON, Chem. News 46, pag 151; Jahresber. 1882, pag. 249. 31) H. VALERIUS, Jahresber. 1874, pag. 58. 32) H. ST. CLAIRE-DEVILLE u. TROOST, Compt. rend. 66, pag. 83. 33) GORE, Chem. News 48, pag. 295; Jahresber. 1883, pag. 336; BERTHELOT, Jahresber. 1883, pag. 334. 34) ACKERMANN u. SÄRNSTRÖM, Ber. 16, pag. 783; u. Jahresber. 1883, pag. 363 u. 64. 35) STAMMER, Ann. Chem. 80, pag. 243. 36) LUDWIG, Ann. Chem. 162, pag. 47. 37) IRA REMSEN, Am. Chem. Journ. 4, pag. 50; Jahresber. 1882, pag. 223. 38) DEVILLE, Jahresber. 1865, pag. 61. 39) L. MAQUENNE, Bull. soc. chim. (2) 39, pag. 308. 40) BERTHELOT, Compt. rend. 82, pag. 1360; Bull. soc. chim. (2) 26, pag. 102. 41) BERTHELOT, Compt. rend. 82, pag. 1283—1357; Jahresber. 1876, pag. 306. 42) cf. Chem. Soc. Qu. Journ. 12, pag. 269; Jahresber. 1859, pag. 124; u. 1863, pag. 11. 43) BEILSTEIN u. GEUTHER, Ann. Chem. 108, pag. 91; Jahresber. 1858, pag. 118. 44) BRIEGLEB u. GEUTHER, Ann. Chem. 123, pag. 228; Jahresber. 1862, pag. 103. 45) BERTHELOT, Ann. Chim. Phys. (3) 61, pag. 463; Bull. soc. chim. 5, pag. 1. 46) GEUTHER, FRÖHLICH u. LOOS, Jahresber. 1880, pag. 748 u. 751; SCHRÖDER, Ann. Chem. 221, pag. 34—35; u. Jahresber. 1883, pag. 841—43. 47) HOPPE-SEYLER, Tübing. Unters. 1, pag. 124. 48) H. A. JÜPTNER, Chem. Centr. 1882, pag. 820; Jahresber. 1882, pag. 1281. 49) VOGEL, Ber. 10, pag. 792; u. 11, pag. 235. 50) ST. ZALESKI, Z. phys Ch. 9, pag. 225; FRESEN., Z. anal. Ch. 24, pag. 482; Jahresber. 1883, pag. 1554. 51) J. v. FODOR, FRESEN., Z. anal. Chem. 1881, pag. 571. 52) BERTHELOT, Ann. Chem. 98, pag. 392. 53) SCHÜTZENBERGER, Jahresber. 1870, pag. 381. 54) SCHÜTZENBERGER, FONTAINE, Bull. soc. chim. 18, pag. 104. 55) BRODIE, Ann. Chem. 169, pag. 271; BERTHELOT, Bull. soc. chim. 26, pag. 102. 56) cf. F. MYLIUS, Ber. 19, pag. 999.

CS_2 und COS) (14). Kohlenoxyd findet sich in wechselnder Menge in den Verbrennungsgasen der Heizöfen, sowie im Tabakrauche. Oxalsäure zerfällt beim Erhitzen mit conc. Schwefelsäure in Kohlenoxyd und Kohlendioxyd: $C_2H_2O_4 = CO + CO_2 + H_2O$. Ameisensäure und Formiate entwickeln mit conc. Schwefelsäure reines Kohlenoxydgas: $CH_2O_2 = CO + H_2O$. Ebenso gelbes Blutlaugensalz: $K_4FeCy_6 + 6H_2SO_4 + 6H_2O = 6CO + 2K_2SO_4 + 3(NH_4)_2SO + FeSO_4$.

Darstellung (1). Man erhitzt 1 Thl. gelbes Blutlaugensalz mit 9 Thln. conc. Schwefelsäure. Da das Gemisch stark aufschäumt, muss man geräumige Kolben wählen. Anfangs entwickelt sich etwas Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd, die durch vorgelegte Kalkmilch oder Natronlauge oder auch durch ein in einem Rohre befindliches lockeres Gemenge von Natriumsulfat und Kalk absorbirt werden, dann reines Kohlenoxyd (16). Aus 15 Grm. K_4FeCy_6 erhält man 4 Liter CO.

2. Man erwärmt gleiche Moleküle Glycerin und krystallisirte Oxalsäure auf 100° und zersetzt das gebildete Glycerinmonoformin durch Erhitzen auf 135°. Das entwickelte Gas wird durch Kalilauge gewaschen.

3. Man erhitzt Carbonate z. B. Magnesit mit dem doppelten Gewichte Zinkstaub in kupfernen Retorten; es entweicht zuerst reines CO_2, dann ein Gemenge von CO und CO_2. Die Materialien müssen sorgfältig getrocknet sein, sonst tritt auch Wasserstoff auf (17).

4. Man erhitzt ein mit Zinkstaub gefülltes Verbrennungsrohr und leitet durch dasselbe einen mässigen Strom — 400 Blasen in 1 Minute — Kohlendioxyd, das zuvor zur Entfernung von mitgerissener Salzsäure eine Waschflasche mit Sodalösung passirt hat. Das austretende Kohlenoxyd wird mit Natronlauge gewaschen (13). Das Verfahren ist einfach, gestattet leichte Regulirung und giebt gute Ausbente, es wird jetzt im Grossen benutzt.

Eigenschaften. Das Kohlenoxyd ist ein farbloses, geschmackloses Gas von schwachem eigenthümlichem Geruche. Sein spec. Gewicht ist nach WREDE = 0·96779, nach MARCHAND = 0·96812, nach CRUIKSHANK = 0·9678, nach THOMSON = 0·9698. Die spec. Wärme ist bei constantem Druck = 0·2370, bei constantem Volum = 0·16844 (18). Die Bildungswärme (C, O) ist nach FAVRE und SILBERMANN (14) = 29600, nach THOMSON (20) = 30·150 Cal. pro Molekül. Wie alle Gase, folgt auch das Kohlenoxyd nicht genau dem MARIOTTE'schen Gesetze, indem das Produkt $\frac{vP}{v'P'} = 1{\cdot}00293$ (statt = 1) ist. Wasser löst bei $t°$ $0{\cdot}032874 - 0{\cdot}00081632t + 0{\cdot}000016421t^2$ Volum Kohlenoxyd auf (21); in Alkohol ist das Gas leichter löslich und zwar ist der Absorptionscoefficient ziemlich constant, er beträgt im Mittel zwischen 0°—25°:0·20443 (22). Sehr leicht wird Kohlenoxyd von ammoniakalischer und salzsaurer Kupferchlorürlösung (27), ebenso auch von wasserfreier Blausäure bei niederer Temperatur (23) absorbirt. CAILLETET (24) gelang es, das Gas, das auf — 29° abgekühlt sich unter einem Drucke von 300 Atm. befand, beim plötzlichen Nachlassen des Druckes zu verdichten. Das flüssige Kohlenoxyd siedet bei — 193° (25) und erstarrt bei — 199° und 90 bis 100 Millim. Druck. K. OLSZEWSKY (26) hat die Beziehungen zwischen Druck und Temperatur des flüssigen Kohlenoxyds ermittelt:

Druck	Temperatur	Druck	Temperatur
35·5 Atm.	— 139·5° (krit. Punkt)	16·1 Atm.	— 154·4°
25·7 „	— 145·3°	14·8 „	— 155·7°
23·4 „	— 147·7°	6·3 „	— 168·2°
21·5 „	— 148·8°	4·6 „	— 172·6°
20·4 „	— 150·1°	1 „	— 190°
18·1 „	— 152·0°	Vacuum	— 211° (Erstarrungspunkt).

Zwischen — 139·5° und — 190° ist das flüssige Kohlenoxyd durchsichtig und farblos. Bei Anwendung des Vacuums erniedrigt sich die Temperatur auf — 211°,

und es erstarrt entweder zu einer schneeigen oder festen undurchsichtigen Masse, je nachdem man das Vacuum rasch oder langsam herstellt. Erzeugt man dasselbe so langsam, dass das Kohlenoxyd nicht merkbar ins Kochen geräth, so erhält man eine ganz durchscheinende, feste Masse. Erhöht man den Druck auf 1 Atm., so schmilzt dieselbe zu einer farblosen Flüssigkeit.

Das Kohlenoxyd brennt mit charakteristischer blassblauer Flamme, unterhält jedoch nicht die Verbrennung; die von der Kohlenoxydflamme ausgehenden Strahlen werden sowohl von Kohlensäure, wie auch von Schwefelkohlenstoff in hohem Grade absorbirt (28). Mit Luft oder Sauerstoff bildet es explosive Gemenge: Kohlenoxydknallgas (29). Nach H. B. Dixon (30) wird durch den elektrischen Funken eine Explosion nicht hervorgebracht, wenn das Gasgemisch absolut trocken ist, doch genügt eine Spur Wasser, um die Vereinigung herbeizuführen. Die Verbrennungstemperatur des Kohlenoxyds ist nach H. Valerius (31) = 1430°; beim Verbrennen von 1 Molecül desselben zu Kohlendioxyd (CO_2) werden nach Thomson 66810, nach Favre und Silbermann 67284 Cal. entwickelt.

Kohlenoxydgas durchdringt bei Rothgluth Eisen in geringer Menge, die zwischen den Wänden eines auf dunkle bis helle Rothgluth erhitzten gusseisernen Ofens und eines denselben umgebenden eisernen Schirmes cirkulirende Luft enthielt bis zu 0·132 % CO (32).

Die Kohlenoxydflamme zeigt nach Dibbits ein continuirliches Spectrum; dagegen beobachtet man beim Durchschlagen des Inductionsfunkens durch Kohlenoxyd je nach dem Drucke des Gases ein Linien- oder ein Bandenspectrum.

Das Kohlenoxyd ist ein kräftiges Reductionsmittel, es bewirkt bei dem Ausschmelzen der Metalle aus den oxydirten Erzen vornehmlich die Reduction; es reducirt Blei-, Kupfer-, Zinn- (nicht Zink-) Oxyd zu Metall (34); ebenso werden häufig schwefelsaure Salze der Alkalien und Erden zu Schwefelmetallen reducirt (35). Durch Chromsäurelösung wird das Kohlenoxyd in Kohlendioxyd übergeführt [Trennung des Kohlenoxyds von Wasserstoff und Methan in der Gasanalyse (36)], dagegen ist Ozon und Wasserstoffsuperoxyd ohne Wirkung auf dasselbe (37). Wird Kohlenoxyd mit Sauerstoff über Platinschwamm geleitet, so oxydirt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur ohne starke Wärmeentwicklung.

Leitet man Kohlenoxyd durch ein glühendes Rohr, so zerfällt es, selbst bei Gegenwart von Kohle (38), in Kohle und Kohlendioxyd: $2CO = CO_2 + C$. Durch den elektrischen Funkenstrom erleidet es langsam dieselbe Zersetzung, jedoch nur dann vollständig, wenn man durch Kalilauge das entstehende Kohlendioxyd stetig entfernt (38).

Leitet man Kohlenoxyd mit Wasserdampf durch ein glühendes Rohr, so bildet sich Kohlendioxyd und Wasserstoff; diese Umsetzung kann auch leicht bei niederer Temperatur durch den Einfluss elektrischer Entladungen oder des Platinschwammes herbeigeführt werden (39). Durch die Einwirkung des galvanischen Stromes (40) auf Kohlenoxyd entsteht ein brauner, extractähnlicher, amorpher, in Wasser und Alkohol sehr löslicher, in Aether unlöslicher Körper C_4O_3 (?) mit saurer Reaction. Derselbe giebt mit Silbernitrat, Bleiacetat, Barytwasser, braune Niederschläge und zersetzt sich, in einer Stickstoffatmosphäre auf 300°—400° erhitzt, unter Bildung gleicher Volumina Kohlenoxyd und Kohlendioxyd und eines dunkelgefärbten Oxyds C_8O_3, das sich bei noch stärkerer Hitze weiter zersetzt. In einem Gemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd erzeugt der elektrische Strom ein Condensationsprodukt $(C_4H_6O_3)_n$ (41).

Digitized by Google

Von manchen Metallen wird Kohlenoxyd absorbirt, so nimmt Eisen bei dunkler Rothgluth 4·15 Vol., Silber 0·15 Vol., Gold 0·29 Vol. davon auf. Kalium verbindet sich bei 80° mit Kohlenoxyd zu Kohlenoxydkalium, $C_6O_6K_6$ (s. d. Art.), als intermediäres Produkt entsteht dabei wahrscheinlich K_2CO (42). Erhitztes Kalium und Natrium zersetzen das Gas, ersteres unter Feuererscheinung zu Kohle und Kali resp. Natron. Auch durch Eisen wird Kohlenoxyd in der Glühhitze reducirt (42).

Natriumamid bildet beim Erhitzen in Kohlenoxydgas Cyannatrium (43); bei heftigem Glühen von Stickstoffmagnesium in Kohlenoxyd entsteht Cyan, Magnesia und Kohle (44). Kohlenoxyd verbindet sich direkt mit Chlor, Brom, Schwefel, Chlorschwefel und Platinchlorür. Es verbindet sich beim Erwärmen mit festem Aetzkali zu Kaliumformiat: $CO + KOH = HCOOK$. Die Gegenwart von Alkohol befördert die Absorption; auch mit den alkalischen Erden verbindet es sich zu Formiaten (45). Bei 160—200° lagert sich Kohlenoxyd an Natriumalkoholaten an (46) und erzeugt Säuren $C_nH_{2n}O_2$ (z. B. $CH_3ONa + CO = C_2H_3NaO_2$). Ist dem Alkohol noch ein Salz z. B. Natriumacetat beigemengt, so entstehen gleichzeitig Kohlenstoff reichere Säuren, ungesättigte Säuren und (gesättigte und ungesättigte) Ketone. Natriumäthyl und Kohlenoxyd vereinigen sich zu Diäthylketon. Hämoglobin geht mit Kohlenoxyd eine krystallinische Verbindung ein (47).

Das Kohlenoxydgas vermag den Atmungsprocess nicht zu unterhalten, wirkt vielmehr als starkes Gift auf den thierischen Organismus, indem es den Sauerstoff aus dem Blute verdrängt und sich mit dem Hämoglobin desselben verbindet. Kleine Thiere sterben sogleich in dem Gase; in kleinen Mengen eingeathmet, erzeugt es Angstgefühl und Schwindel, in grösseren Mengen wirkt es tödtlich. Gegenmittel sind frische Luft, künstliche Respiration und kalte Uebergiessungen.

Nachweis von Kohlenoxyd. In der Gasanalyse wird das Kohlenoxyd durch salzsaure Kupferchlorürlösung absorbirt (48).

Um Kohlenoxyd in der Zimmerluft nachzuweisen, leitet man dieselbe durch stark verdünntes Blut und untersucht dasselbe mit Hülfe des Spectroskops (49) oder prüft sein Verhalten gegen Kupfersalzlösungen (50). Die letzteren geben mit Kohlenoxydblut einen ziegelrothen, flockigen Niederschlag, während gewöhnliches Blut einen dunkeln, chocoladebraunen Bodensatz liefert.

Ungemein scharf und sicher ist die spectroskopische Untersuchung, behufs welcher man das zu untersuchende Blut in einem ca. 1 Centim. weiten Gläschen mit parallelen Wänden (Parfümgläschen) vor den Spectralapparat bringt. Es zeigen sich zwischen D und E des Sonnenspectrums zwei schwarze Absorptionsstreifen, welche, bei Anwesenheit von Kohlenoxyd im Blute, durch Zusatz einiger Tropfen Schwefelammonium nicht verändert werden. Gewöhnliches Blut zeigt fast genau an denselben Stellen zwei Absorptionsstreifen, welche jedoch auf Zusatz von Schwefelammonium in ein breites Band verschmelzen, welches zwischen den Stellen, die die bisher vorhandenen Streifen eingenommen hatten, liegt. Bei sehr geringem Kohlenoxydgehalte müssen 10 Liter Luft angewendet werden. In solcher Luft lässt man eine Maus 1—2 Stunden athmen und untersucht dann das Blut des Thieres spectroskopisch. So kann noch 0·03 ‰ CO nachgewiesen werden.

Quantitativ kann man den Kohlenoxydgehalt der Luft in folgender Weise bestimmen: Man schüttelt 10—20 Liter Luft mit mässig verdünntem Blut und Ammoniumsulfid 15—20 Minuten lang; enthält das Blut Kohlenoxyd, so ist es roth, wenn nicht violett gefärbt. Dann erhitzt man das Blut, während man gleichzeitig einen Luftstrom hindurchleitet und fängt das entweichende Gas in einer neutralen Palladiumchlorürlösung auf; es scheidet sich Palladium aus und zwar entsprechend der Menge des Kohlenoxyds. Das Palladium wird in Königswasser gelöst und mit titrirter Jodkaliumlösung bestimmt (51).

Verbindungen (56). Kohlenoxyd verbindet sich mit Kupferchlorür, beim Einleiten in eine gesättigte Lösung desselben in rauchender Salzsäure zu $3CO \cdot 4Cu_2Cl_2 + 7H_2O$ (oder $CO \cdot Cu_2Cl_2 \cdot 2H_2O$?). — Perlmutterglänzende Blättchen, die sich an der Luft rasch verändern, von Wasser unter Abscheidung von Kupferchlorür zersetzt werden (52).

Carbonylchloroplatinit, $COPtCl_2$, entsteht beim Erhitzen von Di- und Sesquicarbonylchloroplatinit bei 250° im Kohlensäurestrom (53). Es bildet lange, goldgelbe Nadeln, die bei 195° schmelzen, sich im Kohlensäurestrome unzersetzt sublimiren lassen und bei 300° bis 400° in Pt und $COCl_2$ zerfallen. Von Wasser wird es in Platin, Salzsäure und Kohlendioxyd zersetzt, von Alkohol in Chlorameisensäureester, $ClCOOC_2H_5$, übergeführt. In der Lösung desselben in Chlorkohlenstoff erzeugt Ammoniak eine gelbe Verbindung $CO \cdot PtCl_2 2NH_3$.

Dicarbonylchloroplatinit, $2CO \cdot PtCl_2$, bildet sich neben der Sesquiverbindung, wenn man Platinschwamm bei 250° mit Chlor sättigt und dann Kohlenoxyd darüber leitet (53). Durch Sublimation bei 150° wird es von der Sesquiverbindung getrennt, in die es unter Verlust von Kohlenoxyd bei 210° übergeht. Er bildet farblose bei 142° schmelzende Nadeln, die durch Wasser zersetzt werden. Ammoniak erzeugt eine Verbindung $2CO \cdot PtCl_2 \cdot 2NH_3$.

Sesquicarbonylchloroplatinit (53), $3CO \cdot 2PtCl_2$, bildet feine, gelbe Nadeln, die bei 130° schmelzen, bei 250° in $CO \cdot PtCl_2$ und CO zerfallen und durch Wasser zersetzt werden.

$CO \cdot PtCl_2 \cdot P(OC_2H_5)_3$ bildet ein hellgelbes Oel (54), das in Alkohol, Aether, Benzol löslich, in Wasser, von dem es langsam zersetzt wird, unlöslich ist.

Kohlensuboxyd, C_4O_3 (?), entsteht neben einer Verbindung C_5O_4 bei der dunkeln elektrischen Entladung durch Kohlenoxyd (55) (s. oben bei CO).

Kohlensäure-Anhydrid, Kohlendioxyd,*) Formel CO_2.

Das Kohlendioxyd war schon in den ältesten Zeiten gekannt, doch wenig beachtet; man wusste, dass Essig auf gewisse Steine gegossen, Aufbrausen er-

*) 2) GRAHAM-OTTO, Ausf. Lehrb. der anorg. Chem. 2. 3) GMELIN-KRAUT, Handb. d. anorg. Chem. 1, 2. 4) W. DITTMAR, Jahresber. 1883, pag. 1940. 5) SIMMLER, POGG. Ann. 105, pag. 460; SORBY, Ber. 2, pag. 125; HARTLEY, Chem. Soc. Journ. 1876; 1, pag. 137; 2, pag. 237. 6) VOGELSANG u. GEISSLER, Rheinl. Naturk.-Ver. Ber. 1868, pag. 77. 7) R. E. u. W. B. ROGERS, SILL. Am. Journ. (2) 5, pag. 352; 6, pag. 110; Jahresber. 1847 u. 1848, pag. 333 u. 943. 8) BUNSEN, POGG. Ann. 46, pag. 207; J. H. LONG, Jahresber. 1878, pag. 226. 9) TRAUBE, Ber. 16, pag. 123. 10) W. F. LÖBISCH u. A. LOOS, Mon. 1881, pag. 787. 11) HAITINGER, Mon. 1881, pag. 288. 12) A. BARTOLI u. G. PASASOGLI, Gazz. chim. ital. 13, pag. 281; Jahresber. 1883, pag. 224. 13) STENHOUSE, Ann. Chem. 102, pag. 126. 14) HAGER, Chem. Centr. 1868, pag. 191. 15) GRÄGER, polyt. Centr. 1867, pag. 994. 16) cf. MUSPRATT, Techn. Ch. 3, pag. 2040; MÜNCKE, Chem. Centr. (3. F.) 15, pag. 179; FRESEN., Z. anal. Ch. 23, pag. 201. 17) THUDICHUM u. WANKLYN, Chem. Soc. Journ. (2) 7, pag. 293. 18) MUSPRATT, Techn. Chem. 3, pag. 2042 u. 2044. 19) OZOUF, DINGL. polyt. Journ. 177, pag. 220. 20) MESCHELINK u. LIONNET, Compt. rend. 51, pag. 170; Jahresber. 1860, pag. 692; DAUGLISH, Chem. Journ. Trans. (2) 2, pag. 273; Jahresber. 1860, pag. 692; BLAIR, DINGL. polyt. J. 158, pag. 130. 21) C. LANGER u. V. MEYER, Ber. 15, pag. 2769. 22) MAGNUS u. AMAGAT, N. Arch. phys. nat. 40, pag. 320; 41, pag. 365; Compt. rend. 73, pag. 183. 23) JOLY, POGG. Ann. 1874, Jubelbd. 96. 24) cf. P. A. MÜLLER, Ann. Phys. (2) 18, pag. 94—119; Jahresber. 1883, pag. 137. 25) THOMSON, Ber. 6, pag. 1853. 26) KHANIKOFF u. LONGUININE, Ann. Chim. Phys. (4) 11, pag. 412. 27) GORE, Lond. R. Soc. Proc. 11, pag. 85; Jahresber. 1861, pag. 109. 28) THILORIER, Ann. Chem. 30, pag. 122. 29) MARESCA u. DONNY, Mem. cour. et Mem. Savants étrang. Akad. Roy. Bruxelles 18. 30) NATTERER, J. pr. Ch. 35, pag. 169. 31) FISCHER, Technologie des Wassers. 32) ANDRÉEFF, Ann. Chem. 110, pag. 1. 33) REGNAULT, Ann. Chim. Phys. (3) 26, pag. 257. 34) cf. Jahresber. 1863, pag. 66. 35) CAILLETET, Compt. rend. 75, pag. 1271. 36) LANDOLT, Ber. 17, pag. 309. 37) DRION u. LOIR, Bull. soc. chim. 1860, pag. 184; Jahresber. 1860, pag. 41; Compt. rend. 52, pag. 748; Jahresber. 1861, pag. 108. 38) MITCHELL, Ann. Chem. 37, pag. 354. 39) FARADAY, Ann. Chem. 56, pag. 156. 40) REGNAULT, POGG. Ann. 77, pag. 107. 41) ST. WROBLEWSKY, Bull. soc. chim. 37, pag. 398. 42) MACKENZIE u. NICHOLS, Ann. Phys. (2) 3, pag. 137—142. 43) NICHOLS u. WHEELER, Phil.

Digitized by Google

zeugte. Erst 1597 spricht LIVABIUS von einem eigenthümlichen Spiritus in den säuerlichen Mineralwässern und VAN HELMONT giebt bereits an, dass das »*gas sylvestre*« aus Alkalien und kalkigen Substanzen durch Säuren, aus brennenden Kohlen, sowie bei der Gährung und Fäulniss entwickelt werde, im Mineralwasser von Spa enthalten sei und in der Hundsgrotte bei Neapel, sowie an anderen Orten vorkomme. Er beobachtete ferner, dass es auf Thiere erstickend, auf die Flamme verlöschend wirkt. FR. HOFFMANN berichtet über das in den Gesundbrunnen enthaltene Gas, dass es sich darin manchmal so heftig in Blasen entwickelt, dass, wenn man das Wasser in Gefässe einschliesst, es dieselben zersprengt. Er erkannte, dass der »*spiritus mineralis*« blaue Pflanzenfarben röthet und hielt ihn daher für eine »schwache Säure, welche in den Stahlwässern das Eisen aufgelöst hält.« 1557 stellte BLACK fest, dass Kohlendioxyd von der gewöhnlichen Luft, mit der es trotz der bereits bekannten Eigenthümlichkeiten doch gewöhnlich zusammengeworfen wurde, ganz verschieden sei, und dass es in den milden Alkalien im festen Zustande gebunden oder fixirt sei; er nannte es deshalb »fixe Luft«. BERGMANN, welcher 1774 eine vollständige Geschichte dieser Luftart gab, konstatirte, dass sie einen Bestandtheil der atmosphärischen Luft ausmache und nannte sie daher »Luftsäure«. Ihre chemische Natur wurde von LAVOISIER erkannt; er schloss daraus, dass Quecksilberoxyd für sich erhitzt, Sauerstoff, mit Kohle geglüht, fixe Luft entwickelt, dass dieselbe ein Oxyd der Kohle sei. Er führte auch den Namen »*acide carbonique*, Kohlensäure« ein.

Vorkommen. Das Kohlendioxyd ist ein nie fehlender Bestandtheil der athmosphärischen Luft, welche in 10000 Vol. ungefähr 4—5 Vol. davon enthält, In Gährungskellern, Gruben, Schächten etc., überhaupt an Orten, wo viele Menschen oder Thiere bei mangelndem Luftzutritt athmen, oder wo organische Stoffe in Gährung oder Fäulniss begriffen sind, häuft es sich oft in grösserer und gefahrbringender Weise an. Hier und da entspringt das Kohlendioxyd in grosser Menge dem Innern der Erde, so in der Hundsgrotte bei Neapel, in der Dunsthöhle bei Pyrmont, am Laacher See, im Lahnthal bei Ems, am Vesuv, an einigen Punkten der Rheingegend — bei BROHL etwa 300 Kilo in 24 Stunden. — Es entstammt vulkanischen Heerden, und die noch thätigen Vulkane Süd-Amerikas stossen grosse Mengen des Gases aus. In engem Zusammenhange mit solchen Exhalationen stehen die mit Kohlendioxyd reich beladenen Quellwässer (Säuerlinge, Stahlwässer); alle Quell- und Brunnenwässer enthalten mehr oder weniger Kohlendioxyd, dagegen findet es sich im Meerwasser selten (4). Flüssiges Kohlendioxyd ist in Hohlräumen von Quarz, Topas und Saphir nachgewiesen worden (5), es verräth sich darin durch die starke Ausdehnung beim Erwärmen; für Quarz von Ceylon und Poreta ist das Auftreten zweifellos durch Spectralanalyse und Kalkwasserreaction festgestellt worden (6). Ausserordentlich verbreitet findet sich das Kohlendioxyd in Gestalt von Carbonaten, gebunden an Ammoniak, Kali, Natron, Baryt, Kalk, Strontian, Bittererde, Manganoxydul, Zinkoxyd, Blei-

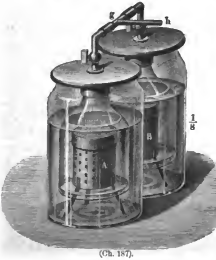
Mag. (5) 11, pag. 113—20; Jahresber. 1881, pag. 72. 44) FRESEN., Z. anal. Ch. 1, pag. 65. 45) ROSE, POGG. Ann. 116, pag. 686. 46) STOLBA, FRES. Z. anal. Ch. 1, pag. 368. 47) KOLBE, Ann. Chem. 119, pag. 130. 48) FRESENIUS, Z. anal. Ch. 15, pag. 288. 49) VOLHARD, Ann. Chem. 176, pag. 142. 50) OSER u. KALMANN, Mon. 1881, pag. 51—53. 51) cf. FRESENIUS, Quant. Analyse 6. Aufl. 1. 52) E. DIETRICH, FRES. Z. anal. Chem. 3, pag. 162; 4, pag. 141; 5, pag. 49; RUMPF, das. 6, pag. 398. 53) PERSOZ, Compt. rend. 53, pag. 239; FRESEN. Z. anal. Chem. 1, pag. 83; VOLHARD, Ann. Chem. 176, pag. 142. 54) H. HÖNIG u. E. ZATZEK, Mon. 1883, pag. 733—737.

oxyd, Eisenoxydul, Kupferoxyd. Die Schale der Eier und das äussere Skelett der niederen Thiere (der Muscheln, Krebsthiere, Stachelhäuter etc.) besteht wesentlich aus kohlensaurem Kalk.

Bildung. Das Kohlendioxyd bildet sich beim Athmungsprocess, bei der Fäulniss, Gährung und Verwesung organischer Stoffe, beim Verbrennen von Kohlenstoff und kohlenstoffhaltigen Verbindungen in Luft oder Sauerstoff; es ist daher stets ein Bestandtheil der Verbrennungsprodukte der Heiz- nnd Leuchtmaterialien. Ozon vermag schon bei gewöhnlicher Temperatur aus organischen Körpern Kohlendioxyd zu entwickeln. Bei der Oxydation von Kohlenstoff und Kohlenstoffverbindungen mittelst Chromsäure (7), Uebermangansäure, schmelzender Nitrate und Chlorate, conc. Schwefelsäure etc-, beim Glühen von Kohlenstoff mit Metalloxyden, bei der Einwirkung von Wasserdampf auf glühende Kohle (8) bildet sich Kohlendioxyd; ferner aus Kohlenoxyd (s. dort u. (9)), bei der Einwirkung von Mononatriumglycerat (10) auf Kohlenoxyd, aus Nitrobutylen und Salzsäure (11), sowie durch Zersetzung von Carbonaten mittelst stärkerer Säuren und durch Glühen vieler kohlensaurer Salze. Kohlendioxyd bildet sich auch aus Graphitelectroden bei der Electrolyse von wässerigem Ammoniak (12).

Darstellung (1). Man zersetzt Natriumbicarbonat oder Magnesit mit verdünnter Schwefelsäure und Marmor oder Kalkstein mit Chlorwasserstoffsäure und wäscht das Gas zur Befreiung von mitgerissener Salzsäure mit Natronlauge. Um den übeln Geruch, den namentlich das aus Kalkstein bereitete Gas besitzt, zu entfernen, leitet man dasselbe über erbsengrosse Stücke von Holzkohle (13), oder man leitet es durch schwefelsaure Eisenoxydlösung zur Entfernung von Schwefelwasserstoff, dann durch schwache Sodalösung, durch zwei Gefässe mit Kaliumpermanganatlösung und endlich durch Wasser (14). Trotzdem gelingt es nicht immer, die Riechstoffe völlig zu entfernen (15). Um die bituminösen Bestandtheile zu zerstören, ist auch vorgeschlagen, die Kalksteine oder Dolomit vor der Verwendung zur Kohlendioxydentwicklung schwach zu glühen.

Zur Darstellung (16) grösserer Mengen des Gases in den Laboratorien dient vorzugsweise ein ebenso einfacher wie sinnreicher, constanter Entwicklungsapparat, bestehend aus zwei etwas oberhalb des Bodens tubulirten Flaschen, deren eine Salzsäure, die andere Marmorstücke enthält. Die beiden Tubuli sind durch einen Kautschnkschlauch verbunden. Die die Marmorstücke enthaltende Flasche ist mit einem Kautschukstopfen verschlossen, durch welchen ein mit einem Hahne versehenes Abzugsrohr geführt ist (s. pag. 245).



(Ch. 187).

Zur Entwicklung sehr beträchtlicher Mengen Kohlendioxyd dient der Apparat von GORUP-BESANEZ (Fig. 187).

Die siebartig durchlöcherten, kupfernen Gefässe *A* und *B* sind mit Marmorstücken gefüllt, die beiden Glasbehälter enthalten Salzsäure, die zuvor mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt worden ist. Soll der Gasstrom ein sehr schneller sein, so ersetzt man den Marmor dnrch Natriumbicarbonat.

2. Man glüht leicht Kohlendioxyd abgehende Carbonate, wie Magnesit, Natriumbicarbonat etc.

3. Durch Glühen einer Mischung von stark getrocknetem Kaliumbichromat und Natriumcarbonat erhält man trockenes Kohlendioxyd (17).

4. Wo eine Beimischung von indiffe-

Digitized by Google

renten Gasen, wie Stickstoff, nichts schadet, wie beim Fällen des Kalkes aus dem Zuckersafte und bei der Bleiweissfabrikation, kann Kohlendioxyd durch Verbrennen von Coaks oder Holzkohle oder durch Brennen von Kalkstein erzeugt werden, zu welchem Zwecke eine Reihe eigenthümlicher Apparate construirt sind (18). Um das beim Ueberleiten von Luft über glühende Kohlen entstehende mit Stickstoff gemengte Gas rein zu erhalten, leitet man das Gasgemisch durch Sodalösung und gewinnt aus dem so entstehenden Bicarbonat durch Aufkochen reines Kohlendioxyd (19).

Auch durch Einwirken von Wasserdampf auf dunkel rothglühenden Kalkstein (20) wird Kohlendioxyd dargestellt (20).

Eigenschaften. Das Kohlendioxyd ist ein farbloses Gas von schwach stechendem Geruch und säuerlichem Geschmack. Es wirkt nicht auf Lakmuspapier, färbt Lakmustinktur zuerst violett, dann zwiebelrot; durch Kochen der letzteren wird das Kohlendioxyd ausgetrieben und die blaue Farbe regenerirt.

Das Kohlensäure-Anhydrid unterhält weder Athmung noch Verbrennung: eine brennende Kerze, brennender Schwefel und Phosphor erlöschen darin augenblicklich und Thiere erleiden den Tod der Erstickung; dabei ist es nicht giftig, sondern wirkt nur tödtlich, weil es keinen freien Sauerstoff enthält. Nach Berzelius kann die Luft $\frac{1}{20}$ ihres Volumens an Kohlendioxyd enthalten, ohne schädlich zu wirken.

Ein Liter Kohlendioxyd wiegt nach Regnault bei 0° und 760 Millim. Druck 1.977 Grm., daraus berechnet sich seine Dichte zu 1·529. Marchand bestimmte dieselbe zu 1·5282, Wrede zu 1·52037, Berzelius zu 1·5245 (2). Die theoretische Dichte ist 1·52024 und das Gewicht eines Liters CO_2 danach 1·9653. Die Differenz erklärt sich einerseits daraus, dass das Kohlendioxyd einen anderen Ausdehnungscoefficienten als die atmosphärische Luft hat; es wird beim Erwärmen von 0° auf 100° nicht um 0·3665 seines Volums wie die Luft, sondern um 0·3695 nach Magnus und Amagat (22), resp. 0·37067 nach Joly (23) seines Volums ausgedehnt. Der Ausdehnungscoefficient für verschiedene Temperaturen ist nach dem Letzteren:

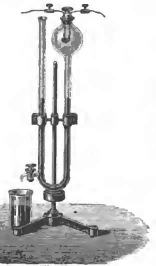
bei 0°	0·003724	bei 150°	0·003690
„ 50°	0·003704	„ 200°	0·003687
„ 100°	0·003695	„ 250°	0·003682.

Andererseits folgt das Kohlendioxyd dem Mariotte'schen Gesetze nur bei vermindertem Druck — bis zu $\frac{1}{4}$ Atm., — sowie bei erhöhter Temperatur — von 200° an. —

Das Kohlendioxyd hat, wie gezeigt, ein bedeutend höheres specifisches Gewicht als die Luft und besitzt ausserdem ein nur geringes Diffusionsvermögen; es lagert daher an Orten, an denen es aus der Erde quillt, wenn dieselben gegen Luftzug geschützt sind, lange Zeit an der Oberfläche der Erde und wird dadurch wohl kleinen Thieren, nicht aber Menschen gefährlich. Das Kohlendioxyd lässt sich wie eine Flüssigkeit aus einem Gefäss in ein anderes giessen. Beim Verbrennen von Kohlenstoff in Sauerstoff wird ein dem Sauerstoff gleiches Volumen Kohlendioxyd gebildet. Das lässt sich leicht mit Hilfe folgenden Apparates zeigen (Fig. 188).

Auf das Verbrennungslöffelchen bringt man einen kleinen Kegel von Kohle, der mit dünnem Platindrahte umwickelt ist. Dieser wird durch den galvanischen Strom zum Glühen gebracht und entzündet nun seinerseits den Kohlekegel, welcher in der mit Sauerstoff gefüllten Kugel zu Kohlendioxyd verbrennt. Auch

hier zeigt sich die Abweichung vom MARIOTTE'schen Gesetze, indem das Sauerstoffvolum etwas weniger Kohlendioxyd liefert, als die Theorie verlangt (HOFMANN, Ber. 2, pag. 251).


(Ch. 188.)

Das Verhältniss der specifischen Wärme bei constantem Druck zu derjenigen bei constantem Volum ist 1·26 (24); die Bildungswärme pro Mol. $(C, O_2) = 96960$ Cal. Wasser nimmt bei gewöhnlicher Temperatur etwa das gleiche Volumen an Kohlendioxyd auf, bei niederer Temperatur bedeutend mehr und zwar werden bei der Absorption durch Wasser pro Molekül Kohlendioxyd 5880 Cal. entwickelt (25). Der Absorptionscoefficient für Wasser ist nach BUNSEN $c = 1·7967 - 0·07761\,t + 0·0016424\,t^2$, für Alkohol vom spec. Gew. 0·792 bei 20° $c = 4·32955 - 0·09395\,t + 0·00124\,t^2$, in Alkohol ist es also bedeutend löslicher, ebenso in Aether.

Dem Gesetze von HENRY und DALTON folgt das Kohlendioxyd nur, wenn der Druck viel kleiner als eine Atmosphäre ist. Bezeichnet α das auf 0° und 760 Millim. reducirte Volumen Kohlendioxyd, welches von einem Molekül Wasser unter dem Drucke P aufgenommen wird, so ergiebt sich (26)

P	α	P	α
697·71	0·9441	2188·65	3·1764
809·03	1·1619	2369·02	3·4857
1289·41	1·8647	2554·00	3·7152
1469·95	2·1623	2738·33	4·0031
2002·06	2·9076	3109·51	4·5006

Sind α und α' zwei dieser Absorptionscoefficienten und die entsprechenden Druckhöhen P und P', so sollten nach dem DALTON'schen Gesetze sein $\frac{\alpha'}{\alpha} - \frac{P'}{P} = 0$; es ist aber die Differenz dieser Quotienten grösser als 0 und zwar um so grösser, je höher der Druck ist.

Wasser, welches etwas Chlornatrium enthält, löst Kohlendioxyd leichter als reines Wasser, was auf einer theilweisen Umsetzung zu Natriumbicarbonat und Chlorwasserstoff beruht; die Gegenwart des letzteren ist leicht durch Entfärbung von Ultramarin nachzuweisen.

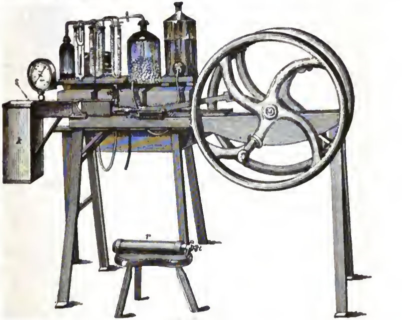
Unter erhöhtem Drucke mit Kohlendioxyd gesättigtes Wasser entlässt einen Theil desselben, sobald der Druck aufhört, unter lebhaftem Aufbrausen (Perlen, Moussiren).

Das Kohlendioxyd lässt sich durch Druck und Kälte zur Flüssigkeit verdichten. H. DAVY und FARADAY condensirten es zuerst durch vorsichtiges Zusammenschütten von kohlensaurem Ammonium mit conc. Schwefelsäure, welche in den beiden Schenkeln einer zum Knie gebogenen und zugeschmolzenen, sehr starken Glasröhre sich befanden; das Gas condensirte sich durch seinen eigenen Druck. Da aber beim Oeffnen der Röhre dieselbe fast stets unter heftiger Explosion zerschmettert wird, so kann das so erhaltene flüssige Dioxyd nicht zu

weiteren Versuchen benutzt werden; dieser Uebelstand wird beseitigt, wenn man mit Guttaperchastopfen verschlossene Glasröhren anwendet (27).

Dasselbe Princip benutzte THILORIER (28) zur Darstellung grösserer Mengen flüssigen Kohlendioxyds. In einem starken, gusseisernen Cylinder (Generator) wurde Natriumbicarbonat durch Schwefelsäure zersetzt, das entwickelte Kohlendioxyd verflüssigte sich durch den eigenen Druck und destillirte in einen zweiten Cylinder (Recipient) über, welcher mittelst einer durch einen Hahn verschliessbaren Röhre mit dem Generator verbunden war. Da der Gebrauch dieses Apparates wegen der Sprödigkeit und der häufig ungleichmässigen Beschaffenheit des Gusseisens für die Arbeiter mit grosser Gefahr verknüpft war und durch Explosion eines solchen Cylinders ein junger Chemiker HERWEY sein Leben verlor, so ersetzten MARESCA und DONNY (29) die gusseisernen durch Bleicylinder, welche von Kupfercylindern umgeben waren, die durch starke Bänder von Schmiedeeisen noch gestärkt wurden.

Für Vorlesungszwecke wird jetzt fast ausschliesslich die von NATTERER (36) construirte Compressionspumpe angewandt (Fig. 189):



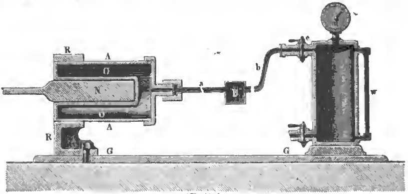
(Ch. 189.)

Das aus Marmor und Salzsäure entwickelte Kohlendioxyd wird, nachdem es die Schwefelsäure und mit Schwefelsäure getränkten Bimstein enthaltenden Trockenapparate, das zur Absorption von mitgerissener Salzsäure mit Natriumbicarbonat gefüllte U-Rohr und das zur Entfernung der letzten Spuren Feuchtigkeit dienende Rohr mit Phosphorsäure-Anhydrid passirt hat, bei *c* der Pumpe zugeführt und von der massiven Kolbenstange durch ein sich nur nach innen öffnendes Ventil in den in dem Kasten *k* befindlichen Recipienten *r* gedrückt. Dieser steht vollständig in Eis; die Anwendung einer Kältemischung ist nicht rathsam, da sich möglicherweise etwas festes Kohlendioxyd, das die Zuleitungsöffnungen verstopfen würde, bilden könnte. Bei jeder Umdrehung drückt die Kolbenstange gegen eine Feder, welche ihrerseits ein Zählwerk *z* in Thätigkeit setzt, welches die einzelnen, die zehnten und die zweihunderten Umdrehungen anzeigt. Bei *a* befindet sich ein kleines Glasrohr, welches das zum Oelen des Apparates nöthige Schmieröl enthält. Rechts über dem Kasten *k* ist ein Manometer, welcher den Druck im Recipienten, einer schmiedeeisernen Flasche, anzeigt. Ist der Druck auf etwa zehn Atmosphären gestiegen, so öffnet man eine kleine, links vom Manometer bei *s* liegende Schraube und lässt das eingepresste Gas mit der Luft aus dem

Digitized by Google

Recipienten austreten; dann schliesst man die Schraube wieder und wiederholt dies mehrmals, bis sicher alle Luft aus der Flasche entfernt ist. Das Verdichtungsgefäss *r* trägt an seinem oberen Theile die Röhre *g*, deren Kanal beim Niederdrehen der Schraube *t* geschlossen wird.

Sehr billig wird das flüssige Kohlendioxyd mit Hülfe des von BEINS (31) in Groningen construirten Apparates im Grossen hergestellt (Fig. 190): *A* ist eine auf dem Fussstücke *G* mittelst des Eisenrings *R* befestigte eiserne Retorte, die aus zwei concentrischen Röhren besteht. Der dadurch



(Ch. 190.)

gebildete ringförmige Raum *O* wird mit Natriumbicarbonat gefüllt und dann durch den Deckel geschlossen. Durch ein in die centrale Rohre gebrachtes rothglühendes Eisenstück *N* wird das Bicarbonat zersetzt, und das entwickelte Kohlendioxyd durch das Rohr *a* in den gekühlten Behälter *B*, wo es das Wasser absetzt, und von da trocken durch das Rohr *b* in den auf 0° abgekühlten, mit Wasserstandsrohr *w* und Manometer *m* versehenen Cylinder *C* geleitet, in dem es sich durch eigenen Druck verflüssigt. In wenigen Minuten ist abdestillirt. Ist ungefähr $\frac{1}{4}$ des Volumens und $\frac{1}{4}$ des Gewichts des angewandten Bicarbonats als flüssiges Kohlendioxyd gewononen, so wird der Hahn *c* geschlossen und die Beschickung erneuert.

Vielfach wird auch natürliches Gas auf flüssiges Dioxyd verarbeitet, namentlich das aus den Klüften der rheinischen Gebirge. Dasselbe wird durch Bohrung erschlossen, durch Pumpen aufgesaugt und den Compressoren zugeführt.

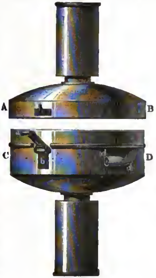
Das Kohlendioxyd verflüssigt sich bei 0° unter einem Druck von 36 Atm.; bei steigender Temperatur ist natürlich ein höherer Druck erforderlich, bis zu 30·92°, über den hinaus eine Verflüssigung durch keinen noch so hohen Druck mehr zu erzielen ist.

Das flüssige Kohlensäure-Anhydrid ist farblos und leicht beweglich wie Wasser, weniger stark lichtbrechend als dieses. Es schwimmt auf dem Wasser, von dem es wenig aufgenommen wird; sein spec. Gewicht ist 0·9951 bei −10°; 0·9470 bei 0°; 0·8266 bei +20° (32). Es wird also durch Wärme stärker ausgedehnt als Gase und überhaupt irgend ein anderer Körper. Der Siedepunkt liegt bei −78·2° (33). Bei 0° ist die Tension nach THILORIER = 36 Atm., nach REGNAULT = 38·5 Atm., bei 30° = 73 Atm. (34). Das flüssige Kohlendioxyd leitet die Electricität nicht. Chlornatrium, Chlorkalium und Natriumsulfat sind darin unlöslich, ebenso Schwefel, Phosphor, Stearin und Paraffin; Kalkspath und Kreide werden nicht verändert, neutrales Kaliumcarbonat in Bicarbonat verwandelt. Jod und fette Oele lösen sich etwas, Talg bleicht an der Oberfläche, indem es flüchtige Fette verliert. Petroleum löst ca. 5—6 Volum davon. Aether scheint sich in allen Verhältnissen damit zu mischen. Natrium und Natriumamalgam bringen keine Reduction hervor (35). Trockenes Lakmuspapier wird nicht verändert.

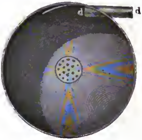
Das flüssige Kohlendioxyd findet in der Technik vielfache Anwendung; so beim Bierausschank, zur Fabrikation kohlensaurer Getränke, zur Herstellung dichten Metallgusses, zur Hebung von Schiffen, bei Feuerlöschapparaten etc.

Bei dem rapiden Verdampfen des Kohlendioxyds wird eine grosse Menge Wärme gebunden; ein von einem Strome flüssigen Dioxydes getroffenes Weingeistthermometer sinkt auf —90°. Oeffnet man den Hahn des das flüssige Kohlensäure-Anhydrid enthaltenden Gefässes, die Mündung nach unten gekehrt, so erstarrt in Folge der schnellen Vergasung ein Theil des Kohlendioxydes zu einer lockeren, schneeartigen Masse, die in einem Beutel (36) oder einer Büchse gesammelt werden kann. NATTERER empfiehlt dazu eine Büchse, die aus zwei aufeinander liegenden Messingcylindern besteht, welche da, wo die Wölbungen in die mit Holzmantel versehenen Handhaben übergehen, feine Sieböffnungen haben. Durch das Messingrohr *d* lässt man das flüssige Dioxyd in die Büchse treten, das vergaste entströmt durch die Sieböffnungen, das erstarrte sammelt sich an (Fig. 191 und 192).

Das feste Kohlendioxyd lässt sich auch direkt aus dem gasförmigen erhalten, wenn man bei einem Druck von 3—4 Atm. flüssiges Ammoniak neben concentrirter Schwefelsäure im Vacuum verdampfen lässt. Man erhält es so als fettig anzufühlende, wie Eis durchsichtige Masse, die beim Zerdrücken in Würfel zerfällt (37).



(Ch. 191.)



(Ch. 192.)

Das starre Kohlendioxyd tritt als lockere, weisse Masse auf, welche sich zusammendrücken lässt und zusammengeballtem Schnee gleicht. Es verflüchtigt sich weit weniger rasch als das flüssige, weil es kälter ist als dieses und ausser der Verdampfungswärme noch die Schmelzwärme aufnehmen muss. Auf einer glatten Fläche mit dem Finger berührt, gleitet es rasch darunter hin, wie vom Winde getragen. Lose kann es ohne Schaden auf die Haut gebracht werden, da zwischen dieser und der Substanz eine Schicht gasförmigen Kohlendioxyds sich bildet, welche die direkte Berührung verhindert (LEIDENFROST's Versuch); auf die Haut gedrückt, erzeugt es einen brennenden Schmerz, eine weisse Blase und nachher eine Brandwunde (38).

Das feste Kohlendioxyd schmilzt nach MITCHELL bei —65°, nach FARADAY bei —57°, wobei seine Spannkraft 5·3 Atm. beträgt. Danach liegt der Siedepunkt, d. h. die Temperatur, bei der die Tension seines Dampfes 1 Atm. beträgt, weit unter seinem Schmelzpunkte. Nach der folgenden Tabelle von FARADAY würde derselbe noch unter —99° liegen:

Digitized by Google

Temp.	Spannkraft	Temp.	Spannkraft
— 57° C.	5·33 Atm.	— 70·5° C.	2·28 Atm.
— 59·4° C.	4·6 „	— 77·2° C.	1·36 „
— 63·9° C.	3·6 „	— 99·4° C.	1·14 „

Der Siedepunkt, als die Temperatur, bei welcher das starre Kohlendioxyd an der Luft verdampft, ist von verschiedenen Forschern verschieden beobachtet worden: REGNAULT (40) fand ihn bei — 78°, POUILLET bei — 79°, THILORIER bei — 95 bis — 98° und MITCHELL bei — 89° bei einer Lufttemperatur von + 30° und bei — 97° im luftleeren Raume.

Mit Aether gemischt, bildet das starre Kohlendioxyd eine breiige Masse, welche wegen der besseren Wärmeleitungsfähigkeit rascher verdampft als das starre Dioxyd allein und daher vorzüglich geeignet ist zur Hervorbringung sehr niedriger Temperaturen; an der Luft erzeugt es eine Kälte von — 77°, im Vacuum von — 110°. In diesem Gemische kann man eine Reihe von Gasen, Chlor, Stickoxydul, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure etc., verflüssigen, flüssiges Kohlendioxyd, Quecksilber zum Erstarren bringen; ja man kann in demselben Quecksilber im glühenden Platintiegel erstarren lassen.

Das Kohlendioxyd wird durch die grünen Theile der lebenden Pflanze im Tageslichte zersetzt (s. Chlorophyll); ebenso durch erhitztes Kalium unter Erglühen und Natrium- wobei Kohle und Carbonat gebildet wird; ferner durch Phosphor und Bor, wenn dieselben in Glühhitze mit dem an ein feuerfestes Alkali gebundenen Kohlendioxyd zusammentreffen. Natriumamid bildet bei gelindem Erhitzen im Kohlendioxydstrome unter Ammoniakentwicklung Cyanamid; Stickstoffmagnesium bei heftigem Glühen im Kohlendioxydstrome Cyan, Magnesia und Kohle. Tropfbares Kohlensäure-Anhydrid wird schon in der Kälte durch Kalium und Natrium unter Aufbrausen zersetzt, nicht aber durch Zink, Blei, Eisen, Kupfer, Phosphor. Weitere Zersetzungen von Kohlendioxyd s. bei Kohlenoxyd-Bildung.

Verwendung: Die Anwendung von gasförmigem Kohlensäure-Anhydrid ist eine sehr mannigfache. Es dient zur Darstellung von Natriumbicarbonat und von Bleiweiss, zum Fällen des Kalkes aus dem Zuckersafte, zur Bereitung von Mineralwässern, moussirenden Weinen, Limonaden u. a. m.

Das Hydrat des Kohlendioxyds, die Kohlensäure $O = C\langle^{OH}_{OH}$, bildet sich in Form eines Beschlages, wenn man Kohlendioxyd in Gegenwart von Wasser bei 0° fast verflüssigt und dann den Druck sofort aufhebt (41). Vielfach nimmt man an, dass sich in kohlendioxydhaltigem Wasser Kohlensäure bildet und führt als Beweis dafür an, dass ein solches Wasser Lakmuspapier röthet, während trocknes Kohlendioxyd ohne Einfluss darauf ist; ferner schliesst man aus dem Umstande, dass unter Druck mit Kohlendioxyd gesättigtes Wasser das Gas stürmisch und in kleinen Bläschen entlässt, wenn der Druck gleich nach der Sättigung aufhört, dagegen langsamer in grösseren, zum Theil an der Glaswand anhaftenden Blasen, wenn die gesättigte Flüssigkeit etwa 24 Stunden in verschlossenen Gefässen gestanden hat, dass Kohlendioxyd zuerst sich in Wasser mechanisch löst, längere Zeit damit in Berührung jedoch sich zu Kohlensäure verbindet. Diese Annahme ist von physikalischen Gesichtspunkten aus nicht haltbar (42, 43).

Die Kohlensäure, $CO(OH)_2$, bildet das Anfangsglied der Säurereihe $C_nH_{2n}O_3$ und stimmt namentlich im Verhalten ihres Chlorides $COCl_2$ auch mit den Homologen überein, dagegen weicht sie in ihrem Verhalten Basen gegenüber vollständig ab, indem sie sich durchaus wie eine zweibasische Säure verhält. Sie

bildet gesättigte (neutrale, normale oder einfach kohlensaure) Salze, M_2CO_3, und halbgesättigte (saure oder zweifach kohlensaure), $MHCO_3$. Die »basischen« Carbonate sind Verbindungen von neutralen Carbonaten mit Hydroxyden.

Von den neutralen Salzen sind Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Cäsium- und Rubidiumcarbonat in Wasser leicht, Thallium- und Lithiumcarbonat schwer löslich. Alle übrigen sind darin unlöslich und entstehen durch wechselseitige Zersetzung löslicher Salze mit Alkalicarbonaten, wobei gewöhnlich basische Salze entstehen, die durch weitere Einwirkung von Kohlendioxyd meistens sich in neutrale Carbonate überführen lassen. Nur die starken Basen, wie Baryt, Strontian und Kalk, auch Silber- und Quecksilbersalze werden als neutrale, bis auf das Quecksilbersalz auch beim Kochen mit Wasser beständige Verbindungen gefällt, während die Carbonate anderer Metalle um so mehr Kohlendioxyd verlieren, je schwächer basisch die Oxyde und je heisser und verdünnter die Lösungen sind, und während endlich die Salze mit sehr schwachen Basen, wie Thonerde-, Eisenoxyd-, Zinnoxydsalze durch Alkalicarbonate als fast oder ganz kohlensäurefreie Hydroxyde gefällt werden.

Die sauren Carbonate bestehen mit Ausnahme der der Alkalien nur in wässriger Lösung. Man erhält sie durch Behandeln der Carbonatlösungen mit Kohlendioxyd. Sie sind sehr unbeständig und zersetzen sich feucht oder gelöst schon bei gewöhnlicher Temperatur, schnell und durchgreifend beim Erhitzen unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Abscheidung von neutralem resp. basisch kohlensaurem Salze.

Die neutralen Carbonate reagiren auf Lakmus stark alkalisch, die sauren auf Lakmus und Curcuma neutral, auf Rosolsäure dagegen ebenfalls alkalisch.

Fast alle Carbonate werden beim Erhitzen unter Entwicklung von Kohlendioxyd zerlegt, feuerbeständig sind nur das Natrium-, Kalium-, Barium- und Strontiumcarbonat.

Die Kohlensäure ist eine der schwächsten Säuren; gleichwohl scheiden die löslichen Silikate beim Einleiten von Kohlendioxyd Kieselsäurehydrat ab; während die unlöslichen Silicate langsam zersetzt werden. Es beruht darauf das Verwittern der Silicatgesteine, die Bildung der Thone aus Feldspath, das Anlaufen oder Blindwerden des Glases etc. Alle stärkeren Säuren treiben die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus. Unter Aufbrausen entweicht Kohlendioxyd, welches in Kalk- oder Barytwasser geleitet, eine weisse Trübung resp. Fällung von entsprechendem Carbonat hervorruft. Dieses Verhalten dient zur Erkennung von Kohlendioxyd.

Bestimmung von Kohlendioxyd (51). Die Bestimmung von Kohlendioxyd in Carbonaten ist von der Natur derselben abhängig. Sind dieselben durch Glühen leicht zersetzbar und enthalten sie kein Wasser, so glüht man sie bis zum constanten Gewichte; der Glühverlust ist gleich dem Gehalte an Dioxyd. Sind die Oxyde geneigt, Sauerstoff aufzunehmen, so erhitzt man im Kohlendioxydstrome.

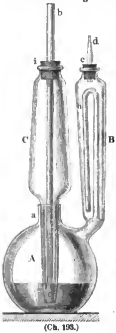
Enthalten die Carbonate Wasser, so nimmt man das Glühen in einer Kugelröhre oder einem Schiffchen innerhalb eines Rohres vor und führt das Wasser durch einen trocknen Luftstrom in ein vorgelegtes Chlorcalciumrohr, dessen Zunahme vom Glühverluste abzuziehen ist. Schaltet man hinter dem Chlorcalciumrohre einen gewogenen Kaliapparat ein, so kann man durch dessen Gewichtszunahme das Kohlendioxyd noch direkt bestimmen. Das ist besonders empfehlenswerth, wenn das Oxyd leicht Sauerstoff aufnimmt.

Die Austreibung des Kohlendioxyds aus feuerbeständigen oder durch blosses Glühen schwer zersetzbaren Carbonaten erfolgt leicht mit Hülfe von Boraxglas. Dasselbe wird im Platintiegel eingeschmolzen und mit diesem gewogen; dann wird die Substanz hineingebracht, wieder gewogen und nun bis zum ruhigen Flusse erhitzt. Der Glühverlust ist gleich dem Kohlendioxydgehalte;

man darf nicht über der Gebläseflamme erhitzen (44); das Zurückbleiben von Kohlendioxydbläschen beeinträchtigt nicht die Genauigkeit des Resultats. — Als Zuschlag kann noch verwendet werden Bleichromat und Kaliumbichromat; bei Anwendung des letzteren ist, um einer Zersetzung desselben vorzubeugen, die Temperatur möglichst niedrig zu halten.

Aus Alkalicarbonaten lässt sich das Kohlendioxyd auch durch starkes Erhitzen mit Kieselsäure verflüchtigen (45).

Eine andere Methode, das gebundene Kohlensäure-Anhydrid zu bestimmen, ist zuerst von WILL und FRESENIUS angegeben worden; das Princip beruht darauf, dass man das Kohlendioxyd durch eine Mineralsäure in gewogenen Apparaten austreibt und den Gewichtsverlust ermittelt. Bei Gegenwart von schwefligsauren Salzen oder Sulfiden setzt man Kaliumchromatlösung hinzu, um die Entbindung von Schwefeldioxyd oder Schwefelwasserstoff zu verhindern; bei Anwesenheit von Chloriden wird Silbersulfat zur Bindung von Chlorwasserstoff hinzugesetzt.



(Ch. 193.)

Vielfache Anwendung findet der GEISSLER'sche Apparat (Fig. 193). Derselbe besteht aus zwei Theilen *AB* und C. Der Theil *C* ist bei *a* luftdicht eingeschlossen und trägt in seinem Innern ein enges, beiderseits offenes Glasrohr *bc*, das in *c* luftdicht eingeschlossen ist. Die genau gewogene Menge der zu analysirenden Substanz wird in *A* hineingebracht und mit Wasser so weit etwa übergossen, wie in der Figur angedeutet. Hierauf füllt man mittelst einer Pipette *C* mit verdünnter Salpetersäure fast voll; man zieht zu diesem Zwecke den Kork *i* so weit als nöthig herauf, wobei man darauf achtet, dass das Röhrchen *bc* nicht gehoben wird. Dann wird *C* in *A* eingefügt. Nachdem *B* zur Hälfte mit conc. Schwefelsäure gefüllt ist und das Röhrchen *bc* verschlossen ist, wird der Apparat gewogen. Dann wird das Carbonat zersetzt, indem man *bc* etwas hebt und so die Salpetersäure aus *C* in *A* eintreten lässt. Das Kohlendioxyd entweicht trocken durch *B*. Ist die Zersetzung beendet, so wird *A* bis nahe zum Sieden erhitzt, der Verschluss bei *b* entfernt und bei *d* Luft durch den Apparat gesaugt. Nach dem Erkalten wird der Apparat wieder gewogen und aus dem Gewichtsverlust die Menge Kohlendioxyd gefunden.

Ist man genöthigt, zur Zersetzung Salzsäure anzuwenden, so empfiehlt es sich, zum Trocknen mit wasserfreiem Kupfersulfat imprägnirten Bimstein anzuwenden, wodurch gleichzeitig Wasser und Salzsäure zurückgehalten wird (46).

KOLBE (47) schlug vor, das durch Säuren in Freiheit gesetzte Kohlendioxyd in Absorptionsapparaten aufzufangen und so direkt zu bestimmen. Zu diesem Zwecke hat FRESENIUS einen bewährten Apparat konstruirt.

Derselbe besteht aus einem Kolben, in welchem sich mit etwas Wasser das Carbonat befindet. Der Kolben ist durch einen doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen, durch dessen eine Lochung ein fast bis zum Boden reichendes Rohr geht, welches mittelst eines durch Quetschhahn verschliessbaren, kurzen Kautschukschlauches mit einem Trichter verbunden ist, während die andere Lochung den Kolben mit den Trocken- (2 Chlorcalciumrohre, ein mit Kupfervitriol imprägnirten Bimstein führendes Rohr nnd noch ein Chlorcalciumrohr) und Absorptions-Apparaten (2 zu $\frac{2}{3}$ mit Natronkalk und zu $\frac{1}{3}$ mit Chlorcalcium gefüllte Rohre) verbindet. An diese letzteren schliesst sich dann ein Natronkalk und Chlorcalcium enthaltendes Rohr, welches zum Schutze der Absorptionsröhre vor von aussen eindringendem Kohlendioxyd und Wasserdampf dient. Hat man durch das Trichterrohr die zur Zersetzung des Carbonates bestimmte Säure in den Kolben gebracht, so entfernt man den Trichter und verbindet das Trichterrohr mit einer mit Natronkalk gefüllten Röhre, welche ihrerseits mit einer Kalilauge enthaltenden Flasche verbunden ist, worauf man durch den Apparat einen starken Luftstrom saugt und den Kolbeninhalt zum Sieden erhitzt.

Der Apparat ist von CLASSEN (48) vereinfacht, dadurch, dass er die Condensation von Wasser und Salzsäure durch Abkühlung bewirkt und das Kohlendioxyd in einem *U*-rohre, das mit Schwefelsäure befeuchtete Glasperlen enthält, trocknet.

VOLHARD (49) ändert den Apparat dadurch ab, dass er ein möglichst kleines Zersetzungskölbchen anwendet, den Wasserdampf durch ein Chlorcalciumrohr zurückhält und das Kohlendioxyd in einem LIEBICH'schen Kaliapparate auffängt. Die zur Zersetzung dienende Säure tritt durch einen kleinen, kugelförmigen Scheidetrichter zu, der in ein enges Rohr ausgezogen ist und durch dessen verschliessbaren Tubulus schliesslich kohlendioxydfreie Luft eingeführt wird.

Der Kohlendioxydgehalt in Salzen kann auch indirekt durch alkalimetrische Bestimmung der Base geschehen (50) (s. diese Hdb. Analyse), wenn nur normales Carbonat und keine andere Säure abstumpfende Verbindung vorhanden ist. Sonst, wie bei Analysen von Bleiweiss, Mörtel etc. kann man das Kohlendioxyd austreiben und in Absorptionsapparaten durch Ammoniak, Barytwasser oder durch ammoniakalische Chlorcalcium- oder Chlorbaryumlösung aufsaugen; dann kann man entweder gewichts- oder maassanalytisch weiter arbeiten. Im ersteren Falle scheidet man das Kohlendioxyd am besten als Baryumcarbonat ab; nach dem Absetzen des Niederschlages giesst man die Flüssigkeit durch ein vor Luftzutritt geschütztes Filter, decantirt in stets zu verschliessenden Gefässen mit ammoniakalischem Wasser, bringt den Niederschlag aufs Filter und wäscht ihn sorgfältig aus.

Zur maassanalytischen Bestimmung wendet man am besten das Kalkcarbonat an. Man spritzt den ausgewaschenen Niederschlag vom Filter ab, erhitzt ihn längere Zeit mit Wasser behufs völliger Entfernung des Ammoniaks, löst in Normalsalzsäure und titrirt den Ueberschuss derselben mit Normalalkali zurück.

Am einfachsten und namentlich bei kleineren Mengen von Kohlendioxyd sehr empfehlenswerth ist es, das Gas in einer titrirten Barytlösung aufzufangen, nach dem Absetzen des Carbonats einen bestimmten Theil der klaren Lösung abzuheben und in diesem nunmehr den Gehalt an Baryt festzustellen.

Schliesslich kann man das durch Säuren entwickelte Kohlendioxyd auch in graduirten Röhren auffangen und so durch Messen bestimmen.

Das von SCHEIBLER, namentlich zur Bestimmung von kohlensaurem Kalke in der Knochenkohle, angegebene Verfahren beruht auf folgendem Principe. Die Substanz befindet sich in einer weithalsigen Flasche, in welcher ein vertikal stehender Guttaperchacylinder mit Salzsäure sich befindet. Beim Neigen des Apparates fliesst dieselbe über und bewirkt die Zersetzung des Carbonats; das entwickelte Kohlendioxyd füllt eine dünne in einem zweiten Gefässe befindliche Kautschukblase. Dieses zweite Gefäss steht mit dem oberen Ende einer graduirten Röhre in Verbindung, an die sich unten ein zweites offenes Rohr anschliesst. Vor dem Versuche werden die beiden communicirenden Röhren bis zum Nullpunkt mit Wasser gefüllt, das bei der Entwicklung im graduirten Rohre sinkt. Nach Beendigung der Zersetzung werden beide Rohre unter gleichen Druck gebracht und das abgelesene Volum Kohlendioxyd auf 0° und 760 Millim. und den trockenen Zustand gebracht. Das in den Entwickelungsgefässen zurückgebliebene Kohlendioxyd muss in Rechnung gezogen werden.

Einfacher und sehr zweckmässig ist der Apparat von E. DIETRICH (52), bei welchem das Kohlendioxyd über Quecksilber unter Vermeidung der Kautschukblase gemessen wird.

Geringe Mengen in Mineralien vorhandenes Kohlendioxyd können auch über Quecksilber durch Salzsäure entwickelt und gemessen werden.

Soll das Kohlendioxyd in Salzen, welche neben dem Carbonate Sulfide, Sulfite und Thiosulfate der Alkalien enthalten, bestimmt werden, so kann man folgendermassen verfahren: Man übergiesst die zu untersuchende Substanz mit Wasser, in welchem Cadmiumcarbonat suspendirt ist und schüttelt in einem verkorkten Gefässe öfters um; das alkalische Schwefelmetall setzt sich mit dem Cadmiumcarbonate vollständig um: Der gelbe Niederschlag wird abfiltrirt, das Filtrat erwärmt und mit einer neutralen Silbernitratlösung versetzt. Dem aus Schwefelsilber und kohlensaurem Silber bestehenden Niederschlage wird das letztere durch Ammoniak entzogen, die ammoniakalische Lösung mit Salpetersäure übersättigt und mit Chlornatrium ausgefällt. Je ein Aeq. Chlorsilber entspricht einem Aeq. Carbonat.

PERSOZ (53) empfiehlt eine in jedem Falle anwendbare Methode. Das betreffende Carbonat

wird fein zerrieben mit der 6—10 fachen Menge Kaliumbichromat in einem schwach U-förmig gebogenen, schwer schmelzbaren Rohre erhitzt. Dieses Rohr steht nach vorn mit einem Chlorcalciumrohre zum Trocknen, mit Natronkalkröhren zum Aufsaugen des Kohlendioxyds, einem Schutzrohre und einem Saugapparate in Verbindung. Mit dem ruhigen Schmelzen ist die Operation beendet, worauf man reine Luft durch den Apparat saugt.

Eine neuere Methode (54) von HÖNIG u. ZATZECK beruht darauf, dass Kaliumpermanganat unter gewissen Bedingungen die Sulfide, Sulfite und Thiosulfate der Alkalien fast völlig in Sulfate überführt, worauf dann durch Säuren das Kohlendioxyd ausgetrieben und bestimmt werden kann.

Die Bestimmung des Kohlendioxyds in der Luft, im Leuchtgase, in Wässern etc. s. bei den betreffenden Artikeln.

Kohlenoxychlorid,*) Chlorkohlensäure, Carbonylchlorid, Phosgen. Formel: $COCl_2$. Das Kohlenoxychlorid wurde 1811 von J. DAVY (1) durch Vereinigung gleicher Volume Chlor und Kohlenoxyd dargestellt.

Bildung. Gleiche Volume Chlor und Kohlenoxyd vereinigen sich rasch an der Sonne (1); desgleichen wenn sie über glühenden Platinschwamm (2) oder durch ein langes Rohr mit Thierkohle geleitet werden (3). Kohlenoxyd und Chlorkohlenstoff, bei 400° über Bimsstein geleitet, erzeugen viel Phosgen (2), ebenso Chlorkohlenstoff und Phosphorpentoxyd bei 200—210°, doch nimmt die gebildete Menge Phosgen mit dem Ueberschuss von Phosphorpentoxyd ab (4). Ferner entsteht es beim Erhitzen von Chlorkohlenstoff mit Zinkoxyd auf 200°, beim Durchstreichen von Kohlenoxyd durch erhitztes Antimonpentachlorid (5), wie über glühendes Bleichlorid (6); bei der trockenen Destillation von trichloressigsaurem Salze; in geringer Menge beim Behandeln von Soda mit Phosphorpentachlorid (7); aus Schwefelkohlenstoff und Unterchlorigsäure-Anhydrid (8); aus Schwefelsäure-Anhydrid und Chlorkohlenstoff (9); beim Ueberleiten eines trocknen Gemenges von Chlor und Kohlendioxyd über glühende Kohlen (10). Kohlenoxysulfid geht zum Theil in Phosgen über, wenn es mit Chlor durch ein mit Porzellanscherben gefülltes Rohr bei Rothgluth geleitet wird; auch wenn es durch kaltes, durch auf 100° erwärmtes oder kochendes Antimonpentachlorid geleitet wird (11). Es entsteht weiter aus Schwefelkohlenstoff und Schwefeloxytetrachlorid, $S_2Cl_4O_3$; sowie aus Chloroform 1. durch Erhitzen mit $SO_3 \cdot HCl$ auf 120°: $CHCl_3 + SO_3 \cdot HCl = COCl_2 + SO_2 + 2HCl$ (12) und 2. durch Erwärmen mit Kaliumbichromat und conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbade: $2CHCl_3 + O_3 = H_2O + Cl_2 + 2COCl_2$ [verunreinigt durch Chlor und etwas Kohlendioxyd

*) 1) J. DAVY, GILBERT's Ann. 40, pag. 220; 43, pag. 296. 2) SCHÜTZENBERGER, Jahresber. 1868, pag. 174. 3) PATERNO, Ber. 11, pag. 1838. 4) GUSTAVSON, Ztschr. Ch. 1871, pag. 615. 5) HOFMANN, Ann. Chem. 70, pag. 139. 6) GOEBEL, J. pr. Chem. 6, pag. 388. 7) GUSTAVSON, Ber. 3, pag. 991. 8) SCHÜTZENBERGER, Ber. 2, pag. 219. 9) ARMSTRONG, Ber. 3, pag. 730. 10) SCHIEL, Z. Ch. 1864, pag. 220; Jahresber. 1864, pag. 359. 11) EMMERLING u. LENGYEL, Ber. 2, pag. 546. 12) DEWAR u. CRAUSTON, Z. Ch. 1869, pag. 734. 13) CAHOURS, Ann. Chim. Phys. [3] 19, pag. 352. 14) WILM u. WISCHIN, Ann. Chem. 147, pag. 150. 15) cf. BERTHELOT, Jahresh. 1878, pag. 98; THOMSEN, Ber. 16, pag. 2619. 16) BOUCHARDAT, Ann. Chem. 154, pag. 354. 12) KEMPF, J. pr. Ch. [2] 1, pag. 402. 18) SCHMIDT, Z. Ch. [2] 6, pag. 400; Ch. Centr. 1870, pag. 547. 19) DUMAS, Ann. Chem. 10, pag. 277. 20) KLEPL, J. pr. Ch. [2] 26, pag. 448. 21) CLOËZ, Ann. Chem. 70, pag. 260. 22) CAHOURS, Ann. Chem. 64, pag. 314. 23) ROESE, Ann. Chem. 205, pag. 228. 24) WILM u. WISCHIN, Ann. Chem. 147, pag. 150. 25) RENNIE, Chem. Soc. J. 41, pag. 33. 26) ULSCH, Ann. Chem. 226, pag. 287. 27) BUTLEROW, Jahresh. 1863, pag. 474. 28) GEUTHER, Ann. Chem. 205, pag. 225. 29) BÄSSLER, J. pr. Ch. [2] 16, pag. 125. 30) WILM, Ber. 10, pag. 1740. 31) NEMIROWSKY, J. pr. Ch. (2) 31 pag. 174. 32) EMMERLING, Ber. 13, pag. 874.

Digitized by Google

(11)]. Perchlorameisensäuremethylester, durch ein auf 340—350° erhitztes Rohr geleitet, zerfällt fast vollständig in Phosgen (13).

Darstellung (1). Man leitet Chlor und Kohlenoxyd auf den Boden einer 10 Literflasche aus weissem Glase nnd führt die Gase von da in einen zweiten, ebenso grossen Kolben über. Anfangs ist Sonnenlicht nöthig; ist die Reaction einmal im Gange, so geht sie im diffusen Tageslichte weiter. Etwa beigemengtes Chlor entfernt man durch Ueberleiten des Gases über Antimon (4). — 100 Liter Kohlenoxyd liefern in der Sonne 137 Grm., ohne Sonnenlicht 83 Grm. flüssiges Kohlenoxychlorid (11).

2. Man leitet das Gemisch von Chlor und Kohlenoxyd durch eine 40 Centim. lange, mit Thierkohle gefüllte Glasröhre. Die Vereinigung erfolgt ohne Sonnenlicht.

Eigenschaften. Das Kohlenoxychlorid ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem, ungemein erstickendem Geruch; es macht die Augen thränen, raucht nicht an der Luft; sein spec. Gewicht ist nach J. Davy = 3·6808, nach Thomson = 3·4604 (auf Wasserstoff als Einheit bezogen = 49·5). Seine Bildungswärme ist für 1 Atom = 112200 Cal. (15). Leitet man das Gas durch ein U-förmiges, durch Eis oder eine Kältemischung abgekühltes Rohr, so verdichtet es sich zu einer wasserhellen, leicht beweglichen Flüssigkeit, die bei + 8° bei 756 Millim. Druck siedet und das spec. Gew. 0·432 bei 0° hat. Das Koblenoxychlorid ist in Benzol, Eisessig und den meisten Kohlenwasserstoffen sehr löslich und entweicht beim Sieden der Lösungsmittel; enthielten dieselben Feuchtigkeit, so bildet sich hierbei Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd. Von kaltem Wasser wird es nur sehr langsam, von heissem rasch unter Bildung von Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd zersetzt. In absolutem Alkohol löst es sich unter Bildung von Chlorameisensäureester (s. u.). Arsen, Antimon, Zinn und Zink bilden beim Erhitzen in Phosgengas ohne Feuererscheinung Chlormetall und Kohlenoxyd, Zinkoxyd liefert beim Erhitzen damit Chlormetall und Kohlendioxyd. Kalium verdichtet Phosgengas und bildet ohne Feuererscbeinung Chlorkalium und Kali unter Abscheidung von Kohle; Natrium bildet Chlornatrium und Kohlenoxyd; mit schwach befeuchtetem Kaliumcarbonat bildet es Chlorkalium, Wasser und Kohlendioxyd.

Mit Ammoniak liefert Carbonylchlorid Harnstoff neben Salmiak und kleinen Mengen von Guanidin, Ammelid und Cyanursäure (16); mit Aminen giebt es substituirte Harnstoffe. Es verbindet sich mit Phenol zu chlorameisensaurem und kohlensaurem Pbenylester; bildet mit Glycol, sowie mit Natriumphenylaten Kohlensäureester (s. d.); erzeugt mit Benzaldehyd bei 130° Benzylidenchlorid und mit Essigsäure bei 120° Acetylchlorid (17). In Gegenwart von Chloraluminium tritt das Kohlenoxychlorid in Wechselwirkung mit aromatischen Kohlenwasserstoffen: $2C_6H_6 + COCl_2 = (C_6H_5)_2CO + 2HCl$; $C_6H_6 + COCl_2 = C_6H_5COCl + HCl$. Leitet man Phosgen über erhitzte Natriumsalze, so entstehen die Chloride und Anhydride dieser Säuren. Mit Harnstoff bildet Chlorkohlenoxyd bei 100° Carbonyldicarbamid, $C_3N_4H_6O_3$; bei 160—170° neue Produkte (18).

Bromkohlenoxyd, $COBr_2$, wurde mit $COCl_2$ gemengt erhalten durch Einwirkung von Kaliumdichromat und Scbwefelsäure auf Bromoform. Das Gemisch siedete zwischen 12—30° (32).

Chlorameisensäure, Chlorkohlensäure, $CClHO_2 = Cl \cdot CO_2H$, ist in freiem Zustande nicht bekannt. Die Ester derselben entstehen beim Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Alkohole (19), indem ein Atom Wasserstoff des Alkohols und ein Atom Chlor des Carbonylchlorids als Chlorwasserstoff austreten. In dieser Reaction stimmt die Kohlensäure ganz mit den Homologen $C_nH_{2n}O_3$ überein, indem trotz der symmetrischen Formel $Cl \cdot COCl$ doch stets nur ein Chloratom gegen OC_2H_5 etc. ausgetauscht wird. — Die Reaction tritt sogleich beim Vermischen

beider Körper ein; das Produkt muss sofort durch Waschen mit Wasser gereinigt werden, da die Chlorameisenester beim Stehen mit überschüssigem Alkohol (wie auch mit Alkoholaten) in Kohlensäureester übergehen.

Klepl (20) empfiehlt zur Darstellung der Ester reines Chlorkohlenoxyd in eine kleine Menge des fertigen Esters bei 0° einzuleiten und dann von Zeit zu Zeit je $\frac{1}{5}$ der Menge an Alkohol zuzusetzen. Der Zusatz einer neuen Portion darf erst dann erfolgen, wenn Chlorkohlenoxyd nicht merklich mehr absorbirt wird. Man verarbeitet nicht mehr als 150 Grm. Alkohol auf einmal.

Chlorameisenester entstehen auch bei der Einwirkung von Alkoholen auf Perchlorameisensäureester (2) und auf Perchloroxalsäureester (22).

Die Ester sind erstickend riechende Flüssigkeiten, unlöslich in Wasser und specifisch schwerer als dieses; sie werden durch Wasser zersetzt; mit Ammoniak geben sie Carbaminsäureester.

Methylester, $C_2H_3ClO_2 = CH_3O\cdot COCl$, siedet bei 71·4° (cor.) und hat das spec. Gew. 1·236 bei 15° (23).

Perchlorameisensäuremethylester, $CCl_3\cdot CClO_2$, s. Ameisensäureester.

Aethylester, $C_3H_5ClO_2 = C_2H_5O\cdot COCl$. Darstellung. Man leitet auf den Boden einer 10 Literflasche von weissem Glase einerseits trockenes Chlor, andererseits trockenes Kohlenoxyd im Sonnenlichte in gleich raschem Strome, leitet das Gasgemisch auf den Boden einer ebenso grossen Flasche und von da in gut gekühlten absoluten Alkohol (24).

Der Aether siedet bei 94° und hat das specifische Gewicht 1·133 bei 15°; er reagirt neutral und riecht, sehr verdünnt, angenehm; er lässt sich entzünden und brennt mit grünlicher Flamme. Schwefelsäure löst ihn in der Wärme unter Zersetzung und Abscheidung von Salzsäure. Von festem Chloraluminium wird der Ester heftig zerlegt in Kohlendioxyd und Aethylchlorid; in Gegenwart von Benzol entsteht dabei Aethylbenzol (25). Durch Chlorzink (26) wird er in Kohlendioxyd, Aethylchlorid, Aethylen und Chlorwasserstoff; durch Natrium in Chlornatrium, Kohlenoxyd und Kohlensäure-Aethylester übergeführt. Zinkmethyl entwickelt Methan, Aethylen, Kohlendioxyd [neben Chlorzink (27)], mit Natriumamalgam entsteht Ameisensäure (18). Bei Einwirkung auf in absolutem Aether vertheiltes Natriumcyamid entsteht Cyamidodikohlensäureester, $N(CO_2C_2H_5)_2CN$, der beim Erhitzen mit Wasser in Cyanamid, Alkohol und Kohlendioxyd zerfällt (29). Bei Einwirkung des Chlorkohlensäureesters auf Harnstoff oder auf eine alkoholische Lösung von cyansaurem Kalium (30) entsteht Allophansäureester.

α-Chloräthylester, $C_3H_4Cl_2O_2 = COCl\cdot OCH_2\cdot CH_2Cl$, entsteht aus Glycolchlorhydrin und Phosgen (31). Er ist flüssig und siedet bei 150—160°, raucht an der Luft; der Dampf reizt zu Thränen. Er ist in Wasser unlöslich, wird jedoch durch Kochen mit Wasser nicht zersetzt; in Alkohol und Aether löst er sich leicht. Mit verdünnter Kalilauge entsteht Kohlendioxyd, Chlorkalium und Glycol, mit Ammoniak Carbaminsäurechloräthylester und mit Anilin Phenylcarbaminsäurechloräthylester.

Perchlorameisenäthylester, $C_3Cl_6O_2$, s. Ameisensäureester.

Propylester, $C_4H_7ClO_2 = C_3H_7O\cdot COCl$, siedet bei 115·2° (cor.) und hat das spec. Gew. 1·094 bei 15° (23).

Isobutylester, $C_5H_9ClO_2 = C_4H_9O\cdot COCl$, siedet bei 128·8° (cor.) und hat das spec. Gew. 1·053 bei 15° (23).

Isoamylester, $C_6H_{11}ClO_2 = C_5H_{11}O \cdot COCl$, siedet bei 154·3° (cor.) und hat das spec. Gew. 1·032 bei 15° (23).

Cyanameisensäure,*) Cyankohlensäure, $C_2HNO_2 = CN \cdot COOH$.

Die Cyanameisensäure ist nur in Estern bekannt. Dieselben entstehen aus den Oxaminsäureestern durch Wasserentziehung mittelst Phosphorpentoxyd oder besser Phosphorpentachlorid. Es sind Flüssigkeiten, welche sich direkt mit Schwefelwasserstoff verbinden und durch Wasser in Alkohol, Kohlendioxyd und Blausäure zerfallen.

Methylester, $C_3H_3NO_2 = CN \cdot CO \cdot OCH_3$, bildet eine stechend ätherisch riechende, bei 100—101° siedende Flüssigkeit (1).

Aethylester, $C_4H_5NO_2 = CN \cdot CO \cdot OC_2H_5$. Darstellung. Man destillirt gleiche Theile Oxamethan und Phosphorpentoxyd, oder man erwärmt gelinde gleiche Moleküle Oxamethan und Phosphorpentachlorid, fügt das doppelte Volumen Ligroin hinzu und destillirt den entstehenden Niederschlag $CCl_2(NH_2)CO_2 \cdot C_2H_5$ nach dem Abpressen und Trocken (2).

Der Ester siedet bei 115—116° (1), ist leichter als Wasser und darin unlöslich. Wasser zersetzt ihn langsam, Alkalien rasch, in Alkohol, Blausäure und Kohlendioxyd; kalte conc. Salzsäure in Chlorammonium, Alkohol und Oxalsäure. Ammoniak wirkt lebhaft ein und erzeugt Urethan; ebenso wirken organische Basen. Zink und (wenig) conc. Salzsäure reduciren die alkoholische Lösung des Esters zu Amidoessigsäure: $CN \cdot CO \cdot OC_2H_5 + H_4 + H_2O = C_2H_5OH + CH_2(NH_2)CO_2H$. Wird der Ester mit trockenem Salzsäuregas gesättigt oder mit Brom versetzt und dann auf 100° erhitzt, so polymerisirt er sich und bildet paracyanameisensauren Ester.

Isobutylester, $C_6H_9NO_2 = CN \cdot CO \cdot OC_4H_9$, siedet bei 146° (1).

Allylester, $C_5H_5NO_2 = CN \cdot CO \cdot OC_3H_5$, entsteht aus Allylalkoholcyamid und rauchender Salzsäure in der Kälte (3) und bildet eine bei 135° siedende Flüssigkeit, die durch überschüssige Salzsäure in Oxamid und Allylchlorid zerfällt.

Paracyanameisensäure, $(CNCOOH)_x$. Der Aethylester (1) (Bildung s. o.) krystallisirt aus Alkohol in kleinen Nadeln, aus der salzsauren Flüssigkeit in sechsseitigen Prismen, die bei 165° schmelzen, fast unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Alkohol, noch weniger löslich in Wasser oder Aether sind. Concentrirte Mineralsäuren und kochende Alkalien zersetzen den Ester in Alkohol, Ammoniak und Oxalsäure. Beim Erhitzen mit überschüssigem Phosphorpentachlorid entsteht ein polymeres Trichloracetonitril.

Durch kalte Kalilauge entsteht aus dem Ester das Kaliumsalz der Paracyanameisensäure, aus dem durch Salzsäure die freie Säure abgeschieden werden kann. Dieselbe bildet ein in Wasser sehr schwer lösliches Krystallpulver und zerfällt beim Kochen mit Wasser in Ammoniak und Oxalsäure. Sie treibt Kohlendioxyd aus Carbonaten aus; sie schmilzt über 250° unter Zersetzung. — Das Kaliumsalz, $(CNCOOK)_x$, bildet lange Nadeln, welche sich beim Kochen mit Wasser zersetzen. Seine Lösung giebt mit den meisten Metallsalzen Niederschläge. — Das Silbersalz ist ein gelber Niederschlag, der in Ammoniak löslich ist und aus dieser Lösung durch Salpetersäure wieder gefällt werden kann.

Methylester, $(CN \cdot CO \cdot OCH_3)_x$, entsteht aus dem Silbersalz und Jodmethyl; oder aus Cyanameisensäure-Methylester und Salzsäuregas. Er bildet kleine Nadeln, die bei 154° schmelzen (1).

*) 1) Weddige, J. pr. Ch. [2] 10, pag. 193 ff. 2) Wallach, Ann. Chem. 184, pag. 12. 3) Wagner u. Tollens, Ber, 5, pag. 1045.

Isobutylester, $(CN\cdot CO\cdot OC_4H_9)_x$, bildet kleine, bei 158° schmelzende Nadeln (1).

Kohlenoxysulfid,*) Carbonylsulfid, Formel COS, wurde 1867 (1) von THAN entdeckt; es kommt nach dessen Meinung in der Natur ziemlich verbreitet vor; in den Schwefel haltigen Gasen der Vulkane und manchen tellurischen Gewässern, besonders in der Thermalquelle zu Harkány im Baranyaer Comitat und in der kalten Schwefelquelle von Parád scheint es enthalten zu sein; jedenfalls verhalten sich diese Wässer den Auflösungen des Gases sehr ähnlich. Es spielt vielleicht bei manchen Glüh- und Schmelzprocessen, soweit dieselben auf einer Wechselwirkung von Kohlenoxyd und Schwefelmetallen bei Gegenwart starker Basen beruhen, eine hervorragende, wenn auch vorübergehende Rolle (2).

Bildung. Der Entdecker THAN erhielt das Gas beim Durchleiten eines Gemenges Kohlenoxyd und Schwefeldampf durch eine schwach glühende Röhre; die Vereinigung ist hierbei keine vollkommene; sie hängt von der Temperatur ab, da das Gas bei höheren Hitzegraden wieder zerfällt. Er erhielt es ferner durch Zerlegen von Rhodankalium mit mässig verdünnter Schwefelsäure: $KCNS + 2H_2SO_4 + H_2O = COS + KHSO_4 + (NH_4)HSO_4$. Das Kohlenoxysulfid bildet sich ferner bei der Einwirkung von Kohlendioxyd auf siedenden Schwefel (3), sowie beim Durchleiten eines Gemenges von Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoffdampf durch ein glühendes Porzellanrohr, die Reaction vollzieht sich besonders leicht durch Vermittlung platinirten Asbestes (2); weiter entsteht es aus Schwefelsäure-Anhydrid und Schwefelkohlenstoff (4); beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit SO_3HCl auf 100° (5); beim Durchleiten von Alkoholdämpfen und Schwefelkohlenstoff über rothglühendes Kupfer [neben Aethylen, und Acetylen (6)]; beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit Harnstoff auf 110°, mit Oxamid auf 200° oder mit Acetamid auf 210° (7); beim Erhitzen von Thiacetsäure auf 300° [neben viel Schwefelwasserstoff (8)]; beim Ueberleiten von Schwefelwasserstoff über Alkylcarbimide (9); beim Schütteln von Senfölen mit conc. Schwefelsäure (10). Mehrere Schwefelmetalle, die in niedere Sulfide überzugehen vermögen, wie auch Schwefelsilber, bilden beim Erhitzen im Kohlenoxydstrome COS; Schwefelmagnesium giebt hierbei ein Gemenge von Magnesia und Kohle (11, 2). COS entsteht auch bei der Einwirkung des elektrischen Funkens auf ein Gemenge von Schwefeldampf und Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd (12).

Darstellung: a) In ein erkaltetes Gemisch von 5 Mol. conc. Schwefelsäure und 4 Mol. Wasser trägt man soviel gepulvertes Rhodankalium ein, dass die Masse flüssig bleibt. Die Entwicklung des Gases beginnt sogleich und wird durch Abkühlen gemässigt oder durch Erwärmen

*) 1) THAN, Ann. Chem. Suppl. 5, pag. 236; Chem. Centr. 1868, pag. 415; Ch. News 17, pag. 268. 2) CL. WINKLER, Industriegase 1, pag. 87. 3) COSSA, Jahresber. 1868, pag. 161. 4) ARMSTRONG, Ber. 2, pag. 712. 5) DEWAR und CRANSTON, Z. Ch. 1869, pag. 734; Jahresber. 1869, pag. 244. 6) CARNELLEY, Jahresb. 1876, pag. 258. 7) LADENBURG, Ber. 1, pag. 273; Ber. 2, pag. 271. 8) Ders., Ber. 2, pag. 53. 9) Ders., Ber. 2, pag. 30. 10) HOFMANN, Ber. 1, pag. 182. 11) F. REICHEL, J. pr. Ch. (N. F.) 12, pag. 82. 12) CHEVRIER, Compt. rend. 69, pag. 136. 13) ILOSVAY, Bull. soc. chim. [2] 37, pag. 295; Jahresb. 1882, pag. 254. 14) HOFMANN, Ber. 2, pag. 74. 15) SALOMON, J. pr. Ch. [2] 5, pag. 479. 16) BERTHELOT, Ann. Chim. Phys. [4] 29, pag. 470. 19) HOFMANN, Ber. 2, pag. 73. 20) BERTHELOT, Compt. rend. 87, pag. 571; Jahresb. 1878, pag. 99. 21) THOMSON, Ber. 16, pag. 2616—19. 22) BENDER, Ann. Chem. 148, pag. 107. 23) BERTHELOT, Jahresb. 1882, pag. 383. 24) EMMERLING u. LENGYEL, Ber. 2, pag. 546. 25) CL. WINKLER, Industriegase 1, pag. 111—112. 26) E. MULDER, Z. Ch. 12, pag. 57. 27) H. KOLBE, J. pr. Ch. (N. F.) 4, pag. 381. 28) SALOMON, J. pr. Ch. (N. F.) 5, pag. 476.

unterstützt. Um beigemengte Gase (HCN, CS_2), zu entfernen, leitet man das Gas über eine lange Schicht calcinirter Holzkohle (13), oder über mit feuchtem Quecksilberoxyd eingeriebene Baumwolle, klein zerschnittenes Kautschuk und dann über Chlorcaleium (1). Jedoch wird dadurch nicht sämmtlicher Schwefelkohlenstoff entfernt, das Gas muss, um ganz davon befreit zu werden, noch mit ätherischer Triaethylphosphinlösung getränkte Baumwolle passiren (14). — b) Man leitet Kohlenoxyd durch eine schwach glühende Verbrennungsröhre, in deren hinterem Ende sich Schwefelstücke befinden. Das Gas wird durch eine mit Baumwolle gefüllte Vorlage geleitet und dann in alkoholische Kalilauge. Hier scheidet sich das Salz $CSO_2(C_2H_5)K$ aus, das durch Salzsäure zersetzt wird (15). c) P. KLASON (Journ. f. prakt. Chem. 36, pag. 64—74) giebt neuerdings folgendes Verfahren an: Zu einem Gemisch von 290 Cbcm. oder 520 Grm. englischer Schwefelsäure und 400 Cbcm. Wasser werden 50 Cbcm. einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Rhodanammon- oder Rhodankaliumlösung gefügt und das Gemisch anfangs bei 25°, gegen Ende der Reaktion bei 30° erhalten und dann auch zuweilen umgeschüttelt. Zur Reinigung von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff wird das Gas in langsamem Strome durch Kalilauge (1:2), dann durch unverdünntes Triäthylphosphin, zuletzt durch reine, concentrirte Schwefelsäure geleitet. Ausbeute 75 § der theoretischen.

Eigenschaften. Das Kohlenoxysulfid ist ein farbloses, schweres Gas vom spec. Gew. 2·1046 (berechnet 2·07402); es lässt sich wie eine Flüssigkeit aus einem Gefässe in ein anderes giessen. Sein Geruch ist nicht unangenehm, schwach aromatisch harzig. Nach KLASON ist es geruch- und geschmacklos; auf das Nervensystem ist es von ähnlicher Wirkung wie Stickoxydul. Es färbt Lakmustinktur vorübergehend violettroth. Der mittlere Ausdehnungscoefficient des Gases ist bei constantem Volumen, 0·0037317 bei constantem Drucke 0·0037908 (13). Wasser löst das gleiche Volumen, die Lösung schmeckt süss und prickelnd, zugleich an Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd erinnernd; nach einigen Stunden enthält sie nur noch Schwefelwasserstoff und Kohlendioxyd. In absolutem Alkohol ist es leicht löslich (16) und Triäthylphosphin löst etwa sein gleiches Volumen (17), ohne sich aber damit zu verbinden (Unterschied von CS_2).

Das Gas zerfällt bei Glühhitze in Kohlenoxyd und Schwefel [nach BERTHELOT in Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff (20)] und lässt sich durch den galvanisch glühenden Platindraht in diese Bestandtheile zerlegen; es ist höchst entzündlich, wird schon durch einen kaum glühenden Draht in Brand gesetzt und brennt mit charakteristischer, blauweisser, wenig leuchtender Flamme, die bei unzureichendem Luftzutritt oder bei Abkühlung Schwefel abscheidet. Die Verbrennungswärme ist = 131010 Cal.; die Bildungswärme (C, O, S) = 37030; (CO, S) = 8030 Cal. (bei 20°) (21). Mit der zur Verbrennung nöthigen Menge Sauerstoff oder Luft gemischt, verbrennt es mit starkem Knall unter blendender, bläulichweisser Flamme; mit Stickoxyd bildet es kein explosives Gemenge.

Das Gas lässt sich leicht verflüssigen; es condensirt sich bei 0° unter einem Druck von 12½ Atm.; bei 17° unter 21·5 Atm. Sein kritischer Punkt liegt bei 105°. Das flüssige Kohlenoxysulfid ist farblos, sehr beweglich, löst Schwefel, mischt sich mit Alkohol und Aether, nicht mit Wasser und Glycerin. Rasch verdunstet verwandelt es sich in eine schneeartige Masse.

Von Alkalien und alkalischen Erden wird das Gas unter Bildung von Sulfid und Carbonat absorbirt; dieselbe Zersetzung bewirken, wenn auch langsamer, wässrige, alkalische Lösungen. Alkoholisches Kali absorbirt Kohlenoxysulfid unter Bildung von $COSC_2H_5·OK$ (22). Gasförmiges und alkoholisches Ammoniak absorbiren rasch Kohlenoxysulfid unter Bildung von Thiocarbaminsäuresalz; darin besteht ein Unterschied des Schwefelkohlenstoffs vom Kohlenoxysulfid, indem

ersterer sich nur langsam mit Ammoniak verbindet. Beim Abdampfen mit wässrigem Ammoniak entstehen Harnstoff und Thioharnstoff (23).

Chlor und rauchende Salpetersäure sind bei gewöhnlicher Temperatur ohne Wirkung; bei Rothgluth erzeugt Chlor Kohlenoxyd, Chlorschwefel und etwas Phosgen. Leichter wirkt Antimonchlorid und Kupferchlorid ein, schon bei Siedhitze entsteht damit Chlorkohlenoxyd (24). — Natrium (1) überzieht sich in dem Gase mit einer schmelzbaren Kruste, in höherer Temperatur entzündet es sich und verbrennt explosionsartig zu einer schwarzen Masse von Kohle, Schwefelnatrium und Natriumcarbonat. Fein vertheiltes Eisen, Kupfer und Silber zersetzen das Gas unter Bildung von Sulfid; Quecksilber wirkt in demselben Sinne schon bei seiner Siedetemperatur ein. Leicht reducirbare Oxyde werden durch Kohlenoxysulfid reducirt und in Sulfide verwandelt. — Leitet man das Gas in alkoholisches Ammoniumsulfid, so scheidet sich ein gelber Körper (sulfoxycarbonsaures Salz) aus, der schon bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelkohlenstoff entwickelt (26).

Aus manchen Metallsalzen fällt Kohlenoxysulfid Sulfide unter Entwicklung von Kohlendioxyd und Bildung von Carbonat. Alkalische Bleilösung fällt sofort Schwefelblei, basisch essigsaures Blei einen weissen, sich schnell schwärzenden Niederschlag; neutrale oder saure Lösungen von Blei-, Cadmium-, Kupfer-, Silbersalzen werden nicht verändert, ammoniakalische fällen Sulfid unter Bildung von Ammoncarbonat (1).

Nitroprussidnatrium färbt die wässrige Lösung von Kohlenoxysulfid nur nach Zusatz von Alkali. Siedendes Quecksilberäthyl wird zersetzt unter Abscheidung von Quecksilber und Bildung einer zwiebelartig riechenden gelblichen Flüssigkeit (Thiopropionsäureester?) (27).

Erkennung. Das Kohlenoxysulfid ist leicht an seiner Flamme, seiner leichten Entzündlichkeit und seinen Verbrennungsprodukten zu erkennen. Letztere erzeugen zum Unterschiede von denen eines Gemenges von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff auf einem kalten Metallspiegel keinen Thaubeschlag. Von einem Gemenge von Kohlenoxyd und Schwefelwasserstoff unterscheidet es sich dadurch, dass es aus schwach sauren Bleilösungen kein Schwefelblei abscheidet und durch die Trübung, die es in Barytwasser hervorruft; das Filtrat giebt mit Nitroprussidnatrium Schwefelreaction, welche bei Einwirkung auf eine mit Nitroprussidnatrium versetzte Kalilauge ohne gleichzeitige Ausscheidung eines Niederschlages eintritt. Von Schwefelkohlenstoff (s. d.) ist es leicht zu unterscheiden durch die Triäthylphosphin- und die Xanthogensäure-Reactionen.

Kolbe's Vermuthung (27) von der Existenz zweier isomerer Kohlenoxysulfide hat sich nicht bestätigt (28).

Kohlensulfid,*) CS (?), wurde von O. Löw entdeckt.

Bildung. Schwefelkohlenstoff setzt beim Aufbewahren an der Sonne einen braunen Körper ab und hält Schwefel gelöst; der braune Körper ist nach Sidot CS. Derselbe verwendete zur Darstellung U-förmige, einerseits geschlossene, andererseits in eine Capillare mündende Röhren, in denen er den Schwefelkohlenstoff mehrere Monate der Einwirkung der Sonne aussetzte. Das von den Wandungen abgespülte, mit Schwefelkohlenstoff gewaschene und im Wasserstoffstrom getrocknete

*) 1) Löw, Z. Ch. 1868, pag. 622; Sidot, Ber. 8, pag. 981. 2) Sidot, Compt. rend. 74, pag. 180; Jahresber. 1872, pag. 131; Compt. rend. 81, pag. 32; Jahresber. 1875, pag. 184. 3) S. Kern, Chem. News 33, pag. 253; Jahresber. 1876, pag. 216. 4) O. Löw, Z. Chem. 9, pag. 173; Jahresber. 1866, pag. 119. 5) Raab, Chem. Centrbl. 1870, pag. 579; Z. Ch. 1870, pag. 666. 6) O. Löw, Z. Ch. 1867, pag. 20; Jahresber. 1867, pag. 157.

Sulfür ist ein rothes, geschmack- und geruchloses Pulver vom spec. Gew. 1·66; unlöslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Terpenthinöl, sehr wenig löslich in siedendem Schwefelkohlenstoff und Aether. Es wird von verdünnter Salpetersäure mit rother Farbe aufgenommen, von concentrirter Säure entzündet. Kochende conc. Kalilauge löst es mit braunschwarzer Farbe und lässt es beim Uebersättigen mit Säuren wieder fallen. Bei 200° zerfällt es in Kohle und Schwefel; beim Erhitzen mit Schwefel giebt es Schwefelkohlenstoff und eine geringe Menge farbloser Krystalle (2).

CS entsteht auch, wenn man Schwefelkohlenstoff längere Zeit mit einem Eisendraht in Berührung lässt (3).

Kohlensesquisulfid, C_2S_3, wurde von O. Löw dargestellt (4). Derselbe erhielt durch Einwirkung von Natriumamalgam auf überschüssigen Schwefelkohlenstoff und Zersetzen des gebildeten Natriumkohlensesquisulfids durch verdünnte Salzsäure Wasserstoffkohlensesquisulfid, $C_2H_2S_3$, und durch Digestion desselben mit concentrirtestem Ammoniak und Einleiten von Chlor in die Lösung Kohlensesquisulfid, C_2S_3. Dasselbe wird vom beigemengten Schwefel durch Waschen mit Natriumsulfid befreit, dann mit heissem Wasser und Alkohol gewaschen und getrocknet. Es bildet ein braunes, amorphes Pulver, das in Schwefelkohlenstoff nur sehr wenig löslich ist. Ueber 210° erhitzt, zerfällt es in Kohle und Schwefel. Von Ammoniak wird es kaum angegriffen; beim Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser liefert es oxalsaures Salz und Schwefelmetall. Salpetersäure oxydirt es zu einer Säure mit leicht löslichem Barium- und schwer löslichem Blei- und Silbersalze.

Pentakohlensulfid, C_5S_2. Trägt man Natrium in Schwefelkohlenstoff ein, so scheidet sich ein in Wasser und Alkohol mit rother Farbe löslicher, schwarzer Körper aus; leitet man in die wässrige Lösung desselben Chlor ein und säuert darauf mit Salzsäure an, so scheidet sich C_5S_2 aus als amorpher brauner Körper, der bei 135° schmilzt, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Aether, löslich in Cyankalium und schwefligsaurem Natrium, sowie ohne Zersetzung mit rother Farbe in Alkalien, Ammoniak und Erden (5).

Ein Kohlensulfid C_4S entsteht als Nebenprodukt der Darstellung der Thiacetsäure. Erhitzt man Essigsäure mit Phosphorpentasulfid auf 140°, so bleibt nach dem Abdestilliren der Thiacetsäure ein zäher, rother Rückstand, den man mit Wasser und Natron mischt und dann mit Schwefelkohlenstoff auf 120° erhitzt. Hierbei geht C_2S_2 in Lösung, während C_4S zurückbleibt (6). Beim Erhitzen zerfällt der Körper in Schwefel und Kohlenstoff. Er löst sich in conc. Schwefelsäure mit rother Farbe.

Aehnliche Körper entstehen bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Chloressigsäure und Oxaläther.

Schwefelkohlenstoff,*) Kohlendisulfid, Schwefelalkohol. Formel: CS_2. Der Schwefelkohlenstoff (1) wurde 1796 von Lampadius beim Erhitzen von

*) 1) Braun u. Hofmann, Wien. Aust. Ber. (1) 3, pag. 260; Chem. Centr. 1875, pag. 810. 2) Vincent u. Delachanal, Compt. rend. 86, pag. 340; Jahresber. 1878, pag. 382; Ann. Chem. 172, pag. 281. 3) Hofmann, Ber. 13, pag. 1732; E. Mylius, Arch. Pharm. 7, pag. 207. 4) Favre u. Silbermann, Ann. Chim. Phys. (3) 34, pag. 450; Jahresber. 1852, pag. 22. 5) Berthelot, Compt. rend. 67, pag. 1251; Jahresber. 1868, pag. 161. 6) W. Stein, Journ. pr. Chem. 106, pag. 316. 7) Rathke, Ann. Chem. 152, pag. 200. 8) Sidot, Bull. soc. chim. 13, pag. 323; Compt. rend. 69, pag. 1303. 9) Schrötter, Ann. Chem. 39, pag. 297. 10) Cloëz, Jahresber. 1869, pag. 243. 11) Friedburg, Ber. 8, pag. 1617; s. a. Marquart, Ber. 9, pag. 127. 12) Obach, Journ. pr. Chem. (2) 26, pag. 281—307; Jahresber. 1882, pag. 253. 13) H. L. Buff, Ann. Chem. Suppl. 4, pag. 129. 14) Pierre, Ann. Chim. Phys. (3) 15, pag. 325. 15) Haagen,

Schwefelkies mit Kohle entdeckt; später erhielten ihn CLÉMENT und DESORMES durch Einwirkung von Schwefel auf glühende Kohle und stellten seine Zusammen-

Zeits. Chem. 11, pag. 97. 16) ANDREWS, Chem. Soc. Q. J. 1, pag. 127. 17) COSSA, Ber. 1, pag. 139. 18) KOPP, Ann. Chem. 96, pag. 305. 19) REGNAULT, Mem. de l'Akad. de Paris 26; Jahresber. 1860, pag. 39. 20) SCHÜLLER, POGG. Ann. Ergbd. 5, pag. 116; G. A. HIRN, Ann. Chim. Phys. (4) 10, pag. 63 u. 91. 21) J. THOMSEN, Ber. 16, pag. 2616—2619; J. BERTHELOT, Ann. Chim. Pbys. (5) 23, pag. 209. 22) NASINI, Ber. 15, pag. 2883. 23) G. CHANCEL u. F. PARMENTIER, Compt. rend. 99, pag. 892; Jahresber. 1884, pag. 371. 24) SESTINI, Gazz. chim. ital. 1871, pag. 473; Ber. 5, pag. 288; C. TUCHSCHMIDT u. FOLLENIUS, Ber. 4, pag. 583; CRIANDI, Bull. soc. ebem. 43, pag. 562; PELIGOT, Bull. soc. chim. 43, pag. 563. 25) GEUTHER, Ann. Chem. 108, pag. 88. 26) SCHULTZ-SELLACK, POGG. Ann. 139, pag. 489. 27) GORE, Phil. Mag. (4) 30, pag. 414; Jahresber. 1865, pag. 42. 28) BERTHELOT, Bull. soe. chim. (2) 11, pag. 450. 29) FRANKLAND, Jahresber. 1862, pag. 691. 30) HOFMANN's Ber. über d. Entwicklg. d. ehem. Industr. 1, pag. 267. 31) BERTHELOT, Jahresber. 1857, pag. 120. 32) S. WROBLEWSKY n. OLSZEWSKY, Mon. 4, pag. 338. 32a) CLOEZ, Compt. rend. 63, pag. 185. 33) MILLON, Compt. rend. 51, pag. 249. 34) SCHLAGDENHAUFFEN, Chem. Centralbl. 1856, pag. 637; GMELIN-KRAUT, Handb. I, 2, pag. 225. 35) TIFFERAU, Compt. rend. 39, pag. 692. 36) SCHLAGDENHAUFFEN, Jahresber. 1858, pag. 87. 37) A. W. HOFMANN, Jahresber. 1858, pag. 333. 38) Ders., Ber. 4, pag. 434. 39) Ders., Ann. Chem. Suppl. 1, pag. 1. 40) BLEUNARD, Compt. rend. 87, pag. 1040; Jahresber. 1878, pag. 437. 41) A. W. HOFMANN, Jahresber. 1859, pag. 379. 42) GRABOWSKY, Ann. Pharm. 138, pag. 165. 43) KOLBE, Ann. Chem. 45, pag. 41. 44) WEBER, Jahresber. 1866, pag. 138. 45) RATHKE, Ann. Chem. 167, pag. 198. 46) RATHKE, Z. Ch. 13, pag. 57. 47) SCHÜTZENBERGER, Ber. 2, pag. 219. 48) SCHLAGDENHAUFFEN, Jahresber. 1858, pag. 87. 49) HELL u. URECH, Ber. 15, pag. 990; u. 16, pag. 1148. 50) BOLAS u. GROVES, Ber. 3, pag. 508. 51) ARMSTRONG, Ber. 2, pag. 712. 52) BRAULT u. POGGIALE, Journ. Pharm. 21, pag. 137. 53) HELL u. URECH, Ber. 15, pag. 1249. 54) RATHKE, Ann. Chem. 167, pag. 195. 55) DRECHSEL, Ann. Cbem. 112, pag. 193. 56) H. JAHN, Ber. 13, pag. 127 u. 614. 57) CLOËZ u. GUIGNET, Compt. rend. 46, pag. 1110. 58) MERZ u. WEITH, Zeitschr. Chem. 11, pag. 513. 59) LIONNEL, Compt. rend. 63, pag. 213. 60) LÖWIG, Jahresber. 1860, pag. 397. 61) LÖW, Zeit. Ch. 1865, pag. 723. 62) BERZELIUS u. MARCET; cf. LAURENT, Ann. Cbim. Phys. (3) 22, pag. 102. 63) DEBUS, Ann. Chem. 73, pag. 26. 64) MILLON, Jahresber. 1860, pag. 237. 65) HOFMANN, Jahresber. 1858, pag. 334. 66) VERNON HARCOURT, Chem. News 26, pag. 267; cf. dagegen COSSA, Ber. 1, pag. 117. 67) BECQUEREL, Compt. rend. 56, pag. 237; Jahresber. 1863, pag. 116. 68) BEILSTEIN u. GEUTHER, Ann. Chem. 108, pag. 95. 69) FREMY, Jabresber. 1852, pag. 341. 70) WALKER, Jahresber. 1874, pag. 235. 71) SESTINI, Jahresber. 1871, pag. 262. 72) SCHÖNE, Jahresber. 1861, pag. 122. 73) SCHLAGDENHAUFFEN, Jahresber. 1856, pag. 293. 74) LADENBURG, Ber. 2, pag. 271. 75) BERTHELOT, Jahresber. 1858, pag. 217. 76) F. KÖNIG, Gazz. ehim. ital. 11, pag. 57; Jahresber. 1881, pag. 1283. 77) LÖWIG, Jahresber. 1860, pag. 397. 78) Spectrum des Schwefelkohlenstoffs, s. G. D. LIVEING u. J. DEWAR, Chem. News 47, pag. 121; Lond. R. Soc. Proc. 35, pag. 71; Jahresber. 1883, pag. 247. 79) DEISS' Apparat, Polyt. Centr. 1857, pag. 205; 1861, pag. 317; SEYFERTH's App., das. 1858, pag. 732; 1860, pag. 1070; LÖWENBERG's App., das. 1862, pag. 933; BONIÈRE's App., DINGL. polyt. Journ. 169, pag. 69; LÜNGE's App., Pol. Centr. 1864, pag. 124; MOISAU's App., das. 1864, pag. 330; v. HÄCHT's App., GROTHE's allg. dt. pol. Z. 1874, pag. 123; HEYL's App., Wien. Ausst.-Ber. 3, pag. 271; 81) DUMAS, Compt. rend. 78. 82) ZÖLLER u. GRETE, Ber. 8, pag. 802. 83) ZÖLLER, Ber. 8, pag. 707 u. 1080. 84) SCHIFF, das. 8, pag. 828. 85) DINGL. pol. Journ. 148, pag. 275; 208, pag. 233. 86) GRETE, Ann. Chem. 190, pag. 211. 87) MACAGNO, FRES. Z. anal. Chem. 21, pag. 133. 88) HOFMANN, Ber. 13, pag. 1735. 89) A. MÜNTZ, Compt. rend. 96, pag. 1430; FRES. Z. anal. Chem. 23, pag. 270. 90) FALIÈRES, Compt. rend. 96, pag. 1799; FRES. Z. anal. Chem. 23, pag. 271. 91) DELACHANAL u. MERMET, Ber. 8, pag. 1192; E. LOMBART DE BOQUET, Monit. scient. (3) 12, pag. 994; A. GÉLIS u. THOMMERET-GÉLIS, Compt. rend. 95, pag. 967; Jahresber. 1882, pag. 1282. 92) BERTHELOT, Jahresber. 1856, pag. 293. 93) BALLO, dasselbe 1871, pag. 260. 94) VENABLE, das. 1883, pag. 337. 95) WARTHA, Ber. 3, pag. 80. 96) HUSEMANN, Ann. Chem. 123, pag. 67. 97) VINCENT, Ann. ehim. phys. (5) 22, pag. 544.

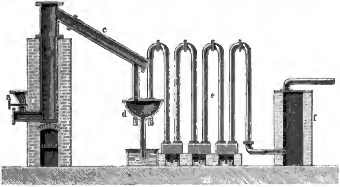
setzung aus Kohle und Schwefel fest. Trotzdem galt er lange für eine Verbindung von Wasserstoff und Schwefel, dann von Wasserstoff, Kohlenstoff, Schwefel und Stickstoff; bis 1812 VAUQUELIN, BERZELIUS und MARCET die Zusammensetzung endgültig erkannten, als sie den Schwefelkohlenstoff über glühendes Kupfer leiteten.

Bildung. Der Schwefelkohlenstoff findet sich in den unter 80° siedenden Destillaten des Rohbenzols neben Alkohol und Cyanmethyl oft in bedeutender Menge (2); auch ist er sowohl im natürlichen, wie im künstlichen Senföle nachgewiesen worden (3).

Kohlendisulfid entsteht beim Glühen von Kohle in Schwefeldampf und zwar unter Wärmeabsorption (4). Nach BERTHELOT (5) findet bei der zur Bildung erforderlichen Temperatur bereits eine Zersetzung statt, doch wird dieselbe bei einem Ueberschuss von Kohle auf ein Minimum beschränkt (6). Er entsteht ferner beim Erhitzen von Kohle mit solchen Sulfiden, welche in höherer Temperatur Schwefel verlieren z. B. Schwefel- oder Kupferkies; weiter bei der Destillation von Harz, Zucker u. a. organischen Stoffen mit Schwefel; beim Erhitzen von Cyansulfid; sowie beim Erhitzen von Chlorkohlenstoff mit Phosphorsulfid auf 200° (7).

Darstellung (1) Die Darstellung des Schwefelkohlenstoffs im Grossen beruht auf der Einwirkung von Schwefel auf Holzkohle oder Coaks bei mittlerer Rothgluth; sowohl dunkle, als helle Rothgluth vermindern die Ausbeute erheblich (8). Enthält die Kohle Wasserstoff und Sauerstoff, so treten Schwefelwasser, stoff, der die Condensation erschwert, und andere flüchtige Verbindungen auf die das Produkt verunreinigen.

Fig. 194 zeigt einen der im Principe übereinstimmenden Apparate zur Darstellung von Kohlendisulfid. In den gusseisernen, innen mit Thon beschlagenen Cylinder *b*, der mit Stücken



(Ch. 194.)

gut ausgeglühter Holzkohle beschickt und dann zum Glühen erhitzt wird, trägt man bei *a* Schwefel ein. Derselbe fällt nach dem Oeffnen der drehbaren Klappe in den heissen unteren Theil des Cylinders, wo er zum raschen Verdampfen gelangt. Der gebildete Schwefelkohlenstoff gelangt durch das weite Rohr *c* nach *d*, wo er sich zum grössten Theile condensirt und unter Wasser ansammelt. Der mit dem auftretenden Schwefelwasserstoff mitgerissene Schwefelkohlenstoff condensirt sich in den Röhren *e*, und der Schwefelwasserstoff wird in *f* durch Kalk absorbirt.

1. Man erhitzt in einer irdenen oder Porcellanretorte, die mit Vorstoss und Vorlage versehen ist, Kohle mit solchen Schwefelmetallen, welche den Schwefel nicht zu fest gebunden halten, z. B. ein Gemenge von 4 Theilen Schwefelkies oder Kupferkies und 1 Theil gepulverter Kohle.

Erst eine Stunde nach dem ersten Eintragen des Schwefels beginnt der Schwefelkohlenstoff

Digitized by Google

überzugehen, bald in anhaltendem Strome; in 12—14 Stunden erhält man mit 25 Kilo Schwefel 19—20 Kilo Schwefelkohlenstoff (9).

Das so dargestellte Kohlendisulfid ist stets mehr oder minder verunreinigt durch Schwefel, Schwefelwasserstoff und andere übelriechende, flüchtige Verbindungen, die eine Reinigung nothwendig machen, welche mit einem Verluste bis zu 25 § verknüpft ist; man setzt zu diesem Zwecke beim Destilliren verschiedene, die fremden Produkte zerstörenden Agentien hinzu wie Aetzalkalien, Chlorkalk, Metallsalze etc. CLOËZ (10) empfiehlt den Schwefelkohlenstoff mit $\frac{1}{2}$ § feingepulvertem Sublimat zu schütteln, 24 Stunden stehen zu lassen, abzugiessen und nach Zusatz von 2 § geruchlosem Fett zu destilliren. — Nach FRIEDBURG (11) destillirt man zunächst über Palmöl, lässt dann 24 Stunden mit rauchender Salpetersäure stehen, giesst ab, wäscht mit Wasser und destillirt bei 50—60°. Das Destillat wird wiederholt gewaschen und nochmals destillirt. — OBACH (12) reinigt den Schwefelkohlenstoff durch Destillation über Kalk, Ausschütteln mit Kaliumpermanganatpulver, dann mit Quecksilber, darauf mit Quecksilbersulfat und Rectification über Chlorcalcium.

Eigenschaften: Reiner Schwefelkohlenstoff ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem Lichtbrechungsvermögen (Brechungsindex 1·678), angenehm ätherischem Geruch und kühlendem und scharf gewürzhaftem Geschmack. Sein spec. Gewicht ist nach H. L. BUFF bei 0° = 1·3053 (13); nach PIERRE = 1·2931 (14); nach KOPP = 1·2905; nach GAY-LUSSAC bei 15° = 1·2693; nach HAAGEN = 1·2661 bei 20° gegen Wasser von derselben Temperatur (15). Setzt man das Volumen des Schwefelkohlenstoffs für 0° = 1, so ist es bei $t°$ (14) (zwischen — 34·9 bis 59·6°) $v = 1 + 0{\cdot}0011398t + 0{\cdot}0000013707t^2 + 0{\cdot}000000019123t^3$. die Dampfdichte wurde von GAY-LUSSAC zu 2·6447, von COUERBE zu 2·668 ermittelt; die theoretische beträgt 2·62684. Den Siedepunkt fand PIERRE bei 47·9° bei 755·8 Millim. Druck, HAAGEN bei 47·7° bei 745·5 Millim., ANDREWS (12) bei 46·2° bei 769 Millim., COSSA (17) bei 46·8° bei 755 Millim., KOPP (18) bei 47° bei 760 Millim., GAY-LUSSAC bei 46·6°, REGNAULT bei 46·2°, H. L. BUFF bei 46° bei 760 Millim. Druck. Die Spannkraft des Dampfes ist von REGNAULT (19) eingehend untersucht worden. Die spec. Wärme (20) beträgt zwischen 14°—29·5° 0·2468. Die Verbrennungswärme des dampfförmigen Schwefelkohlenstoffs (bei 20°) ist = 265130, des flüssigen um 6400 Cal. geringer; die Bildungswärme für den gasförmigen Zustand (C, S_2) ist = — 26010 Cal.; für den flüssigen ist sie um 2400 Cal. grösser (2). Das Molecularbrechungsvermögen fand NASINI = 34·47 (ber. = 34·88) (22).

Der Schwefelkohlenstoff löst sich sehr wenig in Wasser. G. CHANCEL und F. PARMENTIER haben das Lösungsverhältniss durch das Verhalten des Schwefelkohlenstoffs zu Barytwasser bestimmt; dasselbe wirkt in der Kälte nur wenig, in der Hitze, namentlich bei mehrstündigem Erhitzen im Rohr auf 100° jedoch in der Weise ein, dass sämmtlicher Kohlenstoff des Kohlendisulfids als Bariumcarbonat abgeschieden wird, während in der kaum gefärbten Lösung Bariumsulfhydrat sich findet: $CS_2 + 2Ba(OH)_2 = BaCO_3 + Ba(SH)_2 + H_2O$. So fanden sie in einem Liter wässriger Lösung bei 3·4° 2 Grm., bei 15·8° 1·81 Grm; bei 30·1° 1·53 Grm.; bei 41° 1·05 Grm. CS_2 (23, 24). Kohlendisulfid löst sich in jedem Verhältnisse in Alkohol und Aether; es mischt sich mit wasserfreier Schwefelsäure, die bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzend wirkt, sondern eine an der Luft rauchende Flüssigkeit giebt, die, wenn sie aus gleichen Theilen SO_3 und CS_2 besteht, bei 34° siedet und beim Erkalten zu einer verfilzten Krystallmasse erstarrt (35); bei 30° ist die Mischung in jedem Verhältnisse eine vollständige, bei 15° nimmt jede der beiden Flüssigkeiten nur $\frac{1}{8}$ der anderen auf (26). — Schwefelkohlenstoff mischt sich in jedem Verhältnisse mit flüssigem

Digitized by Google

Kohlendioxyd, löst flüssiges Schwefeldioxyd, Chlorstickstoff, Wasserstoffsupersulfid, Brom, Jod, Schwefel, Selen, gelben Phosphor, die Chlor-, Brom-, Jod-Verbindungen von Phosphor, Selen, Schwefel, Arsen, Antimon und die Chloride von Zinn und Titan; ferner Fette, Oele, Harze, Guttapercha, Wachs, Paraffin, Campher, Kautschuk, viele Farbstoffe, ätherische Oele etc. (27). Von Gasen absorbirt Schwefelkohlenstoff Untersalpetersäure, salpetrige Säure, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff und Kohlenoxysulfid.

Beim mehrmonatlichen Stehen an der Sonne zersetzt sich Schwefelkohlenstoff (s. Kohlensulfid). Bei Rothgluth zerfällt derselbe in Kohle und Schwefel; es fällt sonach seine Bildungs- und Zersetzungstemperatur nahe zusammen (28); diese Dissociation wird durch die Gegenwart von Kohle nahezu verhindert. Eine galvanisch glühende Platinspirale bewirkt dieselbe Zersetzung langsam.

Der Schwefelkohlenstoff ist äusserst leicht entzündbar und brennt mit blauer Flamme. Er entzündet sich nach FRANKLAND (29) bei 149°, nach O. BRAUN (30) bei 170°. Löscht man eine hellglühende Holzkohle in Aether ab und bringt sie, sobald sie nicht mehr glüht, in Schwefelkohlenstoff, so wird dieser entzündet (31). Schüttelt man einige Tropfen Kohlendisulfid in einem Cylinder mit Luft, so verbrennt das Gemisch mit pfeifendem Tone; mit Sauerstoff giebt es ein heftig explodirendes Gemenge; die Mischung mit Stickoxyd verbrennt mit sehr hellem Lichte, das reich ist an violetten und ultravioletten Strahlen und deshalb Anwendung gefunden hat zum Photographiren bei Nacht und im Dunkeln.

Schwefelkohlenstoff erstarrt bei —116° und wird bei —110° wieder flüssig (32).

Das Einathmen von Schwefelkohlenstoffdampf ist nicht ungefährlich; es wirkt schon $\frac{1}{30}$ ihres Volums an Schwefelkohlenstoff enthaltende Luft tödtlich auf Säugethiere, Vögel und Reptilien (33), ohne dass das Blut eine chemische oder dynamische Veränderung erleidet. Es stellen sich Schmerzen, namentlich in den Beinen, Kopfweh, Schwindel, Erbrechen, dann eine Abschwächung aller Körper- und Geisteskräfte, zumal des Gedächtnisses, ein. Wer einmal die Wirkungen des Schwefelkohlenstoffs an sich kennen gelernt hat, bleibt dafür äusserst empfindlich und sind dann namentlich die unteren Extremitäten ein sicheres Reagens auf minimale Mengen Schwefelkohlenstoff. Gegenmittel sind Natriumbicarbonat, sowie Eisencarbonat in Lösung.

Verdampft Kohlendisulfid an feuchter, ammoniakalischer Luft, so oxydirt es sich unter Bildung dichter Nebel (33); mit Wasser in lufthaltigen Gefässen längere Zeit sich selbst überlassen, geht es in Kohlendioxyd und Schwefelsäure über, während es, mit Wasser 3—4 Stunden im Rohre auf 150° erhitzt, Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff bildet (34). Salpetersäure wirkt nur oxydirend, wenn sie mit Kohlendisulfid im Rohr dem Sonnenlichte ausgesetzt ist, oder wenn beide Körper durch ein glühendes Rohr geleitet werden (36).

Viele Metalloxyde werden durch Glühen in Schwefelkohlenstoff in Schwefelmetalle verwandelt; Schwefelmetalle in Kohlensulfidsalze übergeführt (s. u.); Triäthylphosphin bildet mit CS_2 eine tiefcarmoisinrothe Doppelverbindung $P(C_2H_5)_3 \cdot CS_2$, die aus ätherischer Lösung schön krystallisirt (37). Monoäthylphosphin giebt damit eine flüssige Verbindung (38); Trimethylphosphin giebt rothe Krystalle, die flüchtiger, löslicher und veränderlicher sind als die Aethylverbindung (39); Trimethylamin giebt weisse bei 125° schmelzende Nadeln (40) von $(CH_3)_3N \cdot CS_2$; Amylamin giebt glänzende, in Aether kaum lösliche Schuppen von amylsulfocarbaminsaurem Amylamin; Aethylamin liefert die analoge Verbindung, Phenyl-

amin dagegen Sulfocarbanilid (39). Zinkmethyl und Zinkäthyl bilden ebenfalls Additionsprodukte (42).

Trockenes Chlor erzeugt bei gewöhnlicher Temperatur langsam Chlorschwefel und Sulfocarbonylchlorid; werden Chlorgas und Schwefelkohlenstoff durch ein glühendes Rohr geleitet, so entstehen Chlorschwefel und Chlorkohlenstoff (43). Feuchtes Chlor wirkt schneller als trocknes unter Bildung von Schwefelsäure und schwefligsaurem Kohlensuperchlorid (Trichlormethylsulfonchlorid); dasselbe erzeugen Braunstein und Salzsäure sowie andere Chlor entwickelnde Flüssigkeiten (43). Jodtrichlorid wirkt lebhaft auf Schwefelkohlenstoff ein und erzeugt Chlorkohlenstoff, Chlorschwefel und rothe Krystalle von $SCl_4 \cdot JCl_3$ (44); leitet man Chlor in jodhaltigen Schwefelkohlenstoff, so entsteht CCl_4, CCl_4S und $C_2Cl_6S_3$ (45). Antimonchlorid, $SbCl_5$, wirkt lebhaft ein und erzeugt Chlorkohlenstoff (Methode zur Darstellung von CCl_4), Schwefel und Antimontrichlorid. Phosphorpentachlorid wirkt in der Kälte nicht auf Schwefelkohlenstoff; beim Erhitzen beider Körper im Rohre entstehen Chlorkohlenstoff und Phosphorsulfochlorid, PCl_3S (46). Wasserfreie unterchlorige Säure bildet mit CS_2 Phosgen und Thionylchlorid (47): $CS_2 + 3Cl_2O = COCl_2 + 2SOCl_2$; gasförmige unterchlorige Säure wirkt oxydirend. Chlor- und unterchlorigsaure, jod- und bromsaure Salze, sowie Jod- und Bromsäure oxydiren Kohlendisulfid beim Erhitzen im Rohre unter Bildung von Jod- und Bromwasserstoff resp. von Chlor-, Brom- und Jodmetallen (48).

Beim mehrtägigen Stehen von Schwefelkohlenstoff mit trockenem Brom entsteht ein Oel, CS_2Br_4, das bei der Einwirkung von Feuchtigkeit Krystalle von Perbrommethyltrisulfid, $(CBr_3)_2S_3$, abscheidet. Setzt man dem Gemenge von Brom und Schwefelkohlenstoff Wasser oder organische Säuren zu, so entsteht zwar auch das Oel, CS_2Br_4, aber daneben werden Kohlendioxyd, Schwefelsäure und wie es scheint eine Sulfonsäure, $CBr_3 \cdot HSO_3$, gebildet. Schneller als durch Wasser erfolgt das Zerfallen des Oeles, CS_2Br_4, in Bromschwefel und Perbrommethyltrisulfid, wenn man eine ätherische Lösung desselben mit Alkohol versetzt. Giebt man jedoch zu dem Oele direkt überschüssigen Alkohol, so entstehen Aethylbromid und eine zähe, schwefelreiche Masse (49). Eine Mischung von Brom und Schwefelkohlenstoff kann benutzt werden zur Erkennung von tertiären Alkoholen (bei Abwesenheit von Wasser und organischen Säuren); es lässt sich nach einigen Stunden, wenn das Gemisch in viel Wasser gegossen wird, sofort in letzterem viel Schwefelsäure nachweisen (53). — Beim Erhitzen von Brom und Jod mit CS_2 im Rohre entsteht Bromkohlenstoff CBr_4 (50); bei gewöhnlicher Temperatar längere Zeit sich selbst überlassen, entsteht Perbrommethylmercaptan, CBr_4S (54).

Schwefelsäure-Anhydrid bildet beim Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff Kohlenoxysulfid, Schwefeldioxyd und Schwefel (51); auf Schwefelsäurehydrat wirkt es beim Passiren eines glühenden Rohres unter Bildung von Kohlenoxysulfid, Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff und Schwefel (52). Leitet man Schwefelkohlenstoff und Kohlendioxyd durch ein glühendes Rohr oder über erhitzten Platinasbest, so bildet sich Kohlenoxysulfid (s. d.). Beim Behandeln mit Zink und Salzsäure wird Schwefelkohlenstoff zu Thioformaldehyd, $(CH_2S)_3$, reducirt.

Phosphoniumjodid mit wenig Schwefelkohlenstoff auf 140° erhitzt, giebt Trimethylphosphin; (55) mit viel CS_2 liefert es Methan und eine rothe Verbindung, die mit Wasser einen amorphen, weissen Körper $C_5H_6S_7P_6O_{12}$ bildet (56). Derselbe giebt beim Behandeln mit Wasser im Rohr Schwefelwasserstoff, Kohlendioxyd, Phosphor und phosphorige Säure.

Leitet man Schwefelkohlenstoff auf glühend geschmolzenes Kaliumnitrat oder -nitrit, so bildet sich unter Entwicklung von Kohlendioxyd und salpetrigen Dämpfen Rhodankalium und Kaliumsulfat. Erhitzt man Kalium- oder Bleinitrit mit CS_2 im Rohre auf 160°, so entstehen Kohlendioxyd, Schwefelwasserstoff und Schwefelcyanmetall (36). — Durch siedende Kaliumpermanganatlösung wird der Schwefelkohlenstoff zu Schwefelsäure und Kohlendioxyd oxydirt (57). Chromsäure und deren Salze, sowie die Alkaliverbindungen der Uebermangansäure, Molybdänsäure, Wolframsäure, Titansäure und Vanadinsäure werden beim Erhitzen mit CS_2 und Wasser im Rohre zu den entsprechenden Oxyden reducirt; arsenige Säure, Arsensäure und deren Salze geben Schwefelarsen. — Wird Schwefelkohlenstoff über ein Gemenge von Kohle mit Kieselsäure, Borsäure oder Aluminiumoxyd geleitet, so entsteht Schwefelsilicium, Schwefelbor oder Schwefelaluminium.

Metallisches Eisen verwandelt Schwefelkohlenstoff in Monosulfid (s. d.); nach anderer Angabe wird er bei 200—250° durch mit Wasserstoff reducirtes Eisen unter Bildung von Schwefeleisen und einer schwarzbraunen, flockigen Masse zersetzt, die wahrscheinlich eine Verbindung von Eisen mit einer niederen Schwefelungsstufe des Kohlenstoffs ist (58). Kupferpulver bildet bei 200—250° Kupfersulfür und geschwefelten Kohlenstoff in schwarzen Flocken (58). — Taucht man ein mit Zinnfolie spiralig umwickeltes Gold- oder Platinblech in Schwefelkohlenstoff, so entsteht Zinnsulfid und es scheiden sich Krystalle ab (59).

Erhitztes Kalium überzieht sich im Schwefelkohlenstoffdampfe unter Entzündung mit einer schwärzlichen Kruste, die sich in Wasser unter Abscheidung von Kohle zu einer schwarzen, kohlehaltigen Flüssigkeit löst. Natrium bildet im Rohre bei 140—150° Schwefelnatrium und Natriumkohlensesquisulfid, $Na_2C_2S_3$, das auf Zusatz von verdünnter Salzsäure Wasserstoffkohlensesquisulfid, $H_2C_2S_3$ als rothen, flockigen, zusammenballenden Niederschlag fallen lässt. Derselbe Körper wird auch durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Schwefelkohlenstoff erhalten. Beim Schütteln von halbflüssigem Natriumamalgam mit überschüssigem CS_2 und Behandeln des Produktes mit Alkohol erhält man eine fast schwarze, amorphe, in Wasser und Alkohol mit tiefbrauner Farbe lösliche Masse $C_8S_3Na_2$. Lässt man die alkoholische Lösung einige Wochen verschlossen stehen, so scheidet sich eine schwarze, in Wasser mit tief indigblauer Farbe lösliche Verbindung $C_8Na_2S_2$ ab, während ein Körper $C_{10}Na_2S_3$ in Lösung bleibt (60). Giesst man das Einwirkungsprodukt von halbflüssigem Natriumamalgam auf CS_2 in Wasser, fällt das gelöste Quecksilber durch Schwefelwasserstoff und giesst dann die Lösung in verdünnte Salzsäure, so fällt das Wasserstoffkohlensesquisulfid $C_2H_2S_3$ aus; dasselbe bildet nach dem Trocknen ein glänzendes, violettes Pulver, das sich in Alkohol und Aether wenig, in Schwefelkohlenstoff und Alkalisulfiden leicht löst; es schmilzt bei 100° (61).

Gasförmiges Ammoniak wirkt langsamer auf CS_2 ein, es entsteht ein lichtgelbes, sublimirbares Pulver, das wahrscheinlich aus Sulfocarbamid und Ammoniumsulfocarbonat besteht, lebhaft Wasser anzieht und beim Auflösen in Wasser Rhodanammonium, Ammoniumsulfocarbonat (auch Schwefelammonium) giebt (62). Leitet man Ammoniak und Schwefelkohlenstoff durch ein rothglühendes Rohr, so entsteht Schwefelwasserstoff und Rhodanwasserstoff; dasselbe erhält man beim Erhitzen von CS_2 mit alkoholischem Ammoniak im Rohr; Aminbasen und Amide liefern unter denselben Bedingungen die entsprechenden, substituirten Verbindungen. Mit wässrigem Ammoniak liefert CS_2 eine dunkel braunrothe Flüssigkeit, welche Rhodanammonium und Ammoniumsulfocarbonat enthält. In absolut alkoholischem

Ammoniak löst sich CS_2 unter Bildung von Ammoniumsulfocarbonat, Rhodanammonium und sulfocarbaminsaurem Ammonium (63); nach MILLON (64) entsteht beim Vermischen von CS_2 mit weingeistigem Ammoniak Rhodanammonium und Schwefelammonium. Nach HOFMANN (65) entsteht bei dieser Reaction wahrscheinlich zunächst thiocarbaminsaures Salz, das sich dann weiter zersetzt. Dieselben Reactionen lassen sich mit Aminbasen ausführen.

Leitet man Wasserstoff mit Schwefelkohlenstoffdampf über erhitzten Platinschwamm oder durch eine glühende Röhre, so entsteht Schwefelwasserstoff und Kohle wird abgeschieden (66). Hierauf beruht die Reinigung des Leuchtgases von Schwefelkohlenstoff; man leitet das Leuchtgas über erhitzte mit Platin- oder Indiumchlorid getränkte Thonkugeln und unterwirft es dann der gewöhnlichen Reinigung. — Bei der Electrolyse von destillirtem Wasser, dem CS_2 zugesetzt ist, entsteht am positiven Pole Kohlenoxyd und Schwefelsäure am negativen Kohlenwasserstoff und Schwefelwasserstoff (67).

Leitet man CS_2 über erhitztes Natriumamid $NaNH_2$, so entsteht Rhodannatrium (68).

In den wässrigen Alkalien löst sich Schwefelkohlenstoff unter Bildung von Carbonat und Sulfocarbonat; mit alkoholischem Kali entsteht xanthogensaures Kali. Magnesia geht beim Glühen in Kohlendisulfid, auch ohne Zusatz von Kohle, in Schwefelmagnesium über (69). Lässt man CS_2 und Kalkmilch einige Tage kalt stehen, so scheiden sich orangefarbene Nadeln CaS_3, $2Ca(OH)_2 + 6H_2O$ aus, die in Wasser etwas, in Alkohol oder Schwefelkohlenstoff nicht löslich sind (70). Erwärmt man das Gemenge auf 50°, so erhält man Krystalle $CaCS_3$, $Ca(OH)_2 + 7H_2O$ (71). Erden geben beim Glühen in Schwefelkohlenstoff Sulfide und Carbonate; die Carbonate werden davon bei Rothgluth nur dann angegriffen, wenn dem Schwefelkohlenstoff Wasserstoff, Kohlenoxyd oder Wasser beigemengt ist (72).

Beim Erhitzen mit Wasser auf 150°, entstehen Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff (73); beim Erhitzen mit Alkohol auf 300° entstehen Spuren von gasförmigen Umsetzungsprodukten (74).

Leitet man CS_2 mit Schwefelwasserstoff über glühendes Kupfer, so entstehen Methan und Aethylen; ähnlich wirken Gemenge von Schwefelkohlenstoff und Wasser oder Phosphorwasserstoff (75); auch beim Erhitzen von Kohlensulfid mit Zink und Wasser im Rohre auf 275° entsteht neben Wasserstoff, Schwefelwasserstoff und Kohlenoxyd etwas Methan (75).

Schwefelkohlenstoff giebt mit Triäthylsulfin eine rothe, krystallinische Verbindung; diese Reaction ist benutzt, um die Durchlässigkeit des Bodens resp. den Gehalt desselben an CS_2 rücksichtlich seiner Verwendung gegen die Phylloxera zu bestimmen (76).

Beim Erhitzen von Kohlendisulfid mit Harnstoff auf 110° entstehen Kohlenoxysulfid und Rhodanammonium; beim Behandeln eines Gemenges von CS_2 und Jodäthyl mit Natriumamalgam scheint Allyltrisulfid, $(C_3H_5)_2S_3$, zu entstehen (77, 78).

Mit Salpetrigsäureäthyläther giebt Schwefelkohlenstoff Schwefelcyanäthyl; mit Nitrobenzol in alkoholischer Lösung bei 160° Anilin, Nitronaphthalin und Naphtylamin; mit Nitrobenzoesäure, Pikrinsäure u. a. unter denselben Bedingungen Aminsäuren, wenn man sie in alkoholischen Lösungen mit Ammoniak versetzt. Cyanate werden durch Kohlendisulfid in höherer Temperatur unter Entwicklung von Kohlenoxyd in Sulfocyanide übergeführt (48).

Verwendung. Die wichtigste Verwendung findet der Schwefelkohlenstoff zum

Ausziehen der fetten Oele aus Oelsamen und Pressrückständen, wozu Apparate der mannigfaltigsten Art verwendet werden (79). Er dient weiter zum Entfetten von Wolle, Putzlappen und Knochen (s. Knochenkohle), zum Ausziehen aromatischer Substanzen und des Blumenduftes; zur Reinigung von Paraffin, sowie zur Trennung des Oleïns vom Stearin, indem man dem Gemenge vor dem Pressen etwas Schwefelkohlenstoff zusetzt. Ferner benutzt man ihn zur Füllung von Hohlprismen, zur Extraction und Gewinnung von Schwefel aus schwefelarmen Erden, zur Auflösung des gelben Phosphors zur Trennung vom rothen, sowie zur Darstellung von Zündhölzchen etc., zur Bereitung von Firnissen und Lacken, namentlich des Kautschukfirnisses zum Lackiren von Landkarten, Etiquetten etc. und von Wachsfirniss zur Bereitung von Wachspapier. Wegen seiner giftigen Eigenschaften ist er vielfach zur Vertilgung von Ratten, Insekten etc. angewendet worden und schien, besonders in Form des Xanthogenats (82), zur Vertilgung der Reblaus vorzüglich geeignet (81). — Auch als Desinfectionsmittel hat Schwefelkohlenstoff Verwendung gefunden; in Kohlendisulfid haltiger Athmosphäre bleiben Fleisch, Brot, Obst (83), animalische Körper (84) lange Zeit frei von Fäulnis und Schimmelbildung. Es beruht diese Wirkung auf der Coagulation des Eiweisses, wodurch der Wassergehalt der Objekte vermindert wird. — Schliesslich sei noch erwähnt, dass man vielfach versucht hat, den Schwefelkohlenstoff wegen seines niedrigen Siedepunktes und seiner geringen latenten Wärme zum Betriebe von Dampfmaschinen zu verwenden, doch stets ohne Erfolg (85).

Nachweis und Bestimmung von Schwefelkohlenstoff. Der Nachweis selbst sehr geringer Mengen von Schwefelkohlenstoff in Gasen oder Flüssigkeiten gelingt leicht mittelst alkoholischen Kalis, wodurch der CS_2 in Xanthogenat (s. o.) übergeführt wird; dasselbe (s. d.) giebt mit Kupferlösung einen höchst charakteristichen gelben Niederschlag.

Die Bildung des xanthogensauren Kalis kann auch zur quantitativen Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs dienen. Man fängt das Kohlendisulfid in alkoholischem Kali auf, neutralisirt das überschüssige Alkali durch Weinstein und giebt nun so lange $\frac{1}{10}$ Normalkupferlösung (24·936 Grm. Kupfersulfat, 200—255 Grm. Seignettesalz und so viel Soda, dass die Lösung gerade tief blau wird; das Ganze wird auf 1 Liter verdünnt) hinzu, bis keine Trübung mehr entsteht. 1 Cbcm. der Kupferlösung entspricht 0·0152 Grm. CS_2 (86). Die Methode lässt sich dahin abändern, dass man das überschüssige Alkali mit Essigsäure neutralisirt und nun solange Kupferlösung hinzufügt, bis sich durch Tüpfelversuche mit Ferrocyankalium ein Ueberschuss von Kupfer in der Lösung nachweisen lässt. — Man kann schliesslich auch mit beliebiger Kupferlösung fällen und den Niederschlag als Kupferoxyd zur Wägung bringen (87).

Eine andere Methode zum Nachweise von Schwefelkohlenstoff beruht auf der Bildung von Rhodanammonium beim Stehen von CS_2 mit alkoholischem Ammoniak.

Am empfindlichsten ist die Reaction auf Triäthylphosphin, welches mit Schwefelkohlenstoff höchst charakteristische rothe Krystalle, $P(C_2H_5)_3 \cdot CS_2$, bildet.

Dieselben werden aus ätherischer Lösung quantitativ abgeschieden, sodass aus ihnen nach dem Trocknen im Vacuum und Wägen die Menge des Schwefelkohlenstoffs quantitativ bestimmt werden kann (88).

Zur quantitativen Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs in Sulfocarbonaten dienen vorzugsweise folgende Methoden:

A. Müntz (89) zersetzt das Sulfocarbonat durch Zinksulfatlösung und fängt den frei werdenden Schwefelkohlenstoff in einer zum Theil mit Petroleum gefüllten graduirten Röhre auf. Da derselbe ohne Contraction von dem Petroleum aufgenommen wird, so ergiebt sich nach Abzug des mitdestillirten Wassers und des Petroleums vom Gesammtvolumen das Volum des Schwefelkohlenstoffs.

Zur Ausführung des Versuches werden in einem Kolben von 500 Cbcm. Rauminhalte 45 Grm. des zu untersuchenden Sulfocarbonats gethan und 100 Cbcm. Wasser und 100 Cbcm. gesättigte Zinksulfatlösung hinzugefügt, der Kolben darauf mit einem Kautschukstopfen versehen, der eine lange, einmal gebogene Röhre trägt, welche am oberen Ende des abwärts gerichteten langen Schenkels von einem kleinen Kühler umgeben ist, während das untere Ende in eine 60 Cbcm. fassende in $\frac{1}{10}$ Cbcm. getheilte Röhre taucht. Dieselbe enthält ca. 30 Cbcm. gewöhnliches Petroleum; die eintauchende Röhre mündet etwa unter $\frac{1}{3}$ der Petroleumschicht. Sobald die erste Kohlendioxydentwicklung nachgelassen, erhitzt man den Kolben, während man gleichzeitig die graduirte Röhre kühlt, bis zum Sieden des Inhalts. Sind 10—12 Cbcm. Wasser übergegangen, so ist sicher sämmtlicher Schwefelkohlenstoff überdestillirt. Man siebt unter etwas stärkerem Erhitzen die graduirte Röhre fort und findet, wie oben bereits gesagt, das Volumen des gebildeten Schwefelkohlenstoffs. Das Gesammtvolumen muss um 0,2 Cbcm. vermehrt werden, weil diese Menge Petroleum constant an der in dasselbe tauchenden Entbindungsröhre haften bleibt. Um aus dem Volumen das Gewicht des Schwefelkohlenstoffs zu erhalten, muss man dasselbe mit 1·25 multipliciren.

Falières (90) hat dieses Verfahren vereinfacht, indem er die Zersetzung des Sulfocarbonats direkt in der graduirten Röhre vor sich gehen lässt und dadurch eine Destilation überflüssig macht.

Der Versuch wird in folgender Weise ausgeführt: In eine 50 Cbcm. fassende, in $\frac{1}{10}$ Cbcm. getheilte Röhre bringt man 9—10 Cbcm. Benzin und eine genau 10 Cbcm. Sulfocarbonat in dem gleichen Volumen Wasser enthaltende Lösung. Man stellt die Röhre senkrecht und liest genau das Volumen des Benzins ab; dann stellt man die Röhre in kaltes Wasser und fügt in kleinen Mengen 20 Cbcm. einer Natriumbisulfitlösung von spec. Gew. 1·32 so hinzu, dass dieselbe an den Wänden herab fliesst und jedes Rütteln vermieden wird. Nach einer Stunde ist die Zersetzung des Sulfocarbonats beendet, der Schwefelkohlenstoff liegt mit dem Schwefel am Boden. Man fügt 8—10 Cbcm. Ammoniakflüssigkeit hinzu, verschliesst das Rohr mit einem Korke und schüttelt öfters während mehrerer Stunden tüchtig durch. An der Trennungslinie des Benzins und der Salzlösung scheidet sich eine kleine, meist durch Eisensulfür gefärbte, ungelöst gebliebene Schwefelmenge aus. Sobald dieselbe als feine, schwärzliche Linie an der Trennungsschicht bemerkbar wird, bestimmt man das Volumen der Benzinlösung. Die Zunahme der Benzinschicht entspricht dem Volumen des gebildeten Schwefelkohlenstoffs.

Andere Methoden zur Bestimmung des Schwefelkohlenstoffs in Sulfocarbonaten s. (91).

Schwefelkohlenstoffhydrat, $2CS_2 + H_2O$, bildet sich beim raschen Verdunsten von Schwefelkohlenstoff an feuchter Luft (92, 93). Leitet man mit Hülfe eines Gebläses einen starken Luftstrom auf in einer Flasche befindlichen Schwefelkohlenstoff, so kann die Temperatur bis auf — 20° sinken. Die Hydratkrystalle zerfallen je nach dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft bei — 14 bis — 17° 94). — Die beim Filtriren von Schwefelkohlenstoff stets beobachteten Krystalle bestehen ebenfalls aus diesem Hydrate. — Treibt man Luft durch ein Gemisch von Wasser und Schwefelkohlenstoff, so wird das Wasser sehr rasch zum Erstarren gebracht (95).

Trithiokohlensäure und Salze. Schwefelkohlenstoff löst sich bei 30° leicht in Alkalisulfiden und aus der Lösung wird durch verdünnte Salzsäure die Trithiokohlensäure als rothbraunes Oel gefällt. Sie löst sich in überschüssiger Salz- oder Schwefelsäure und zerlegt Alkalicarbonate unter Bildung von Salzen.

Diese Salze M_2CS_3 sind nur in concentrirter Lösung beständig, in verdünnten Lösungen absorbiren sie Sauerstoff, scheiden Schwefel ab und gehen in Carbonate über. Die Salze der schwereren Metalle sind in Wasser unlöslich.

Das Natriumsalz, Na_2CS_3, wird aus den wässrigen Lösungen durch Alkohol als Oel gefällt, das zu braunen Krystallen erstarrt (96). — Das Kaliumsalz ist gelb und sehr zerfliesslich, es wird im Grossen (97) dargestellt und zur Vertreibung der *Phylloxera* verwendet. Auch das Calciumsalz ist krystallinisch.

Chlorschwefelkohlenstoff,*) Kohlenstoffsulfochlorid, Sulfocarbonylchlorid, Thiocarbonylchlorid. Formel: $CSCl_2$.

Bildung. Sulfocarbonylchlorid entsteht in kleiner Menge beim Durchleiten eines Gemenges von Chlorkohlenstoff und Schwefelwasserstoff durch eine glühende Röhre sowie bei längerer Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff (1), ist jedoch auf diese Weise rein nicht zu erhalten. Es bildet sich ferner bei der Einwirkung von Schwefel auf Chlorkohlenstoff (2) bei 130°, sowie beim Eintragen von molekularem Silber in Perchlormethylmercaptan (3): $CCl_4S + Ag_2 = CSCl_2 + 2AgCl$.

Darstellung. Man trägt in Perchlormethylmercaptan nach und nach unter Abkühlen staubförmiges Silber ein und zwar so lange, bis die Flüssigkeit fast ganz von Pulver erfüllt und aufgesogen ist. Dann destillirt man und beendet damit die Reaction. Das Destillat wird mit Wasser geschüttelt, um geringe Mengen Chlorschwefel zu zersetzen, getrocknet und fraktionirt.

Eigenschaften. Das Sulfocarbonylchlorid bildet eine lebhaft rothe, leicht bewegliche Flüssigkeit von erstickendem, phosgenähnlichem Geruche, es raucht an der Luft und siedet bei 71°—74°. Es zerfällt mit wässriger Kalilauge in Chlorid, Carbonat und Sulfid. Ammoniak wirkt in derselben Weise ein, nur entsteht noch Rhodanammonium. Neutrales Kaliumsulfid wirkt heftig ein. Mit allen primären Alkoholbasen bildet Sulfocarbonylchlorid Senföle: $CSCl_2 + NH_2R = CS\cdot NR + 2HCl$; auf tertiäre aromatische Amine reagirt es heftig unter Bildung von Dialkylamidothiobenzoesäurechloriden und von Tetraalkyldiamidothioketonen (4). Auf sekundäre Amine wirkt $CSCl_2$ unter Bildung von substituirten Thiocarbaminchloriden ein. So entsteht aus Methyl- resp. Aethylanilin und $CSCl_2$ Methyl- resp. Aethylphenylthiocarbaminchlorid, ersteres bei 34·5—35°, letzteres bei 56·5—57° schmelzend: $NC_6H_5C_2H_5H, HCl + CSCl_2 = 2HCl + CS\genfrac{}{}{0pt}{}{Cl}{NC_6H_5C_2H_5}$.
Diese Chloride gehen beim Erwärmen mit Alkohol in die entsprechenden Oxyde, $(CS\cdot NC_6H_5\cdot C_2H_5)_2O$, über und bilden beim Erwärmen auf dem Wasserbade mit 2 Mol. Methyl- resp. Aethylanilin tetrasubstituirte Thioharnstoffe (5).

Thiophosgen wird von Wasser zu Kohlensäure, Schwefelwasserstoff und Salzsäure zersetzt. Ammoniak erzeugt mit $CSCl_2$ Rhodanammonium; durch Chlorammonium wird $CSCl_2$ beim Erhitzen auf 200° zu Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlenstoff zersetzt. Thiophosgen bildet mit Diphenylamin Tetraphenylsulfoharnstoff und mit Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid Thiobenzophenon. $CSCl_2$ wirkt auf Zinkalkyle ein unter Bildung von Oelen, die mit Phenylhydrazin reagiren. Mit Natriumalkoholat entsteht Chlorthiokohlensäureester und Thiokohlensäureester; mit Phenolnatrium Thiokohlensäurephenylester. Natriumacetessigester, Kupferacetessigester, Natriummalonsäureester, Natriumäthylat, Desoxybenzoïn und Natriumbenzoylessigester setzen sich mit $CSCl_2$ zu den entsprechenden Thiocarbonylverbindungen um (6).

Bewahrt man das Sulfocarbonylchlorid im Lichte auf und setzt es dann der Winterkälte aus, so scheiden sich grosse, farblose Krystalle $(CSCl_2)_n$ ab; dieselben zeigen einen schwachen, von $CSCl_2$ völlig verschiedenen Geruch, den Schmelzpunkt 112·5°; sind mit Wasserdämpfen flüchtig und verändern sich nicht an der Luft. Erhitzt man sie einige Zeit im Rohre auf 180°, so gehen sie wieder in die ursprüngliche flüssige Modification über.

*) 1) KOLBE, Ann. Chem. 167, pag. 195; Ber. 3, pag. 858; Zeitschr. Chem. 45, pag. 41. 2) GUSTAVSON, Ber. 3, pag. 989. 3) RATHKE, Ann. Chem. 167, pag. 195; Ber. 3, pag. 858; Zeitschr. Chem. (2) 6, pag. 57. 4) A. KERN, D. P. 37730 vom 18. März 1886, Kl. 22; Ber. 19, pag. 889 R. 5) O. BILLETER, Ber. 20, pag. 1629. 6) HENRY BERGREEN, Ber. 21, pag. 337.

Verbindung $C_2Cl_6S_2 = S\left(C\begin{smallmatrix}Cl_2\\SCl\end{smallmatrix}\right)^2$ (RATHKE, Ann. Chem. 167, pag. 209).

Die Verbindung entsteht neben Chlorkohlenstoff und Perchlormethylmercaptan beim Einleiten von trocknem Chlor in mit wenig (½ §) Jod versetzten Schwefelkohlenstoff und wird aus den über 175° siedenden Antheilen durch Ausfrieren gewonnen. Sie bildet farblose, glasglänzende, glatte Prismen, die bei 57·4° schmelzen und sich nicht unzersetzt destilliren lassen. Sie ist in Aether, Schwefelkohlenstoff und warmem Alkohol sehr leicht löslich.

Chlorsulfoform, $Cl_2C_2S_3 = (CCl)_2S_3$, bildet sich beim Behandeln eines Gemisches von C_2Cl_6, C_2Cl_4 und wenig C_2Cl_2 mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat. Es krystallisirt in feinen Nadeln, schmilzt nicht unter 250° und sublimirt vor dem Schmelzen. Es ist in Alkohol und Aether schwer, in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Chlorkohlenstoff leicht löslich. Beim Erhitzen mit mässig concentrirter Salpetersäure im Rohre auf 120—130° entstehen Schwefelsäure und Krystallschuppen ($Cl_2C_2SO_2$?).

Selenkohlenstoff, CSe_2 (RATHKE, Ann. Chem. 152, pag. 181; Z. Chem. 12, pag. 720).

Bildung. Nach BERZELIUS bildet sich Selenkohlenstoff beim Zusammenschmelzen von Selen mit entwässertem Blutlaugensalz, doch konnte RATHKE dies nicht bestätigen. Letzterer erhielt durch Einwirkung von feuchtem Chlorkohlenstoff auf Selenphosphor in der Hitze eine Flüssigkeit, welche ca. 2§ Selenkohlenstoff neben Chlorkohlenstoff enhielt. — Die Feuchtigkeit des Chlorkohlenstoffs entwickelt aus dem Selenphosphor Selenwasserstoff, welcher sich dann mit dem Chlorkohlenstoff in Salzsäure und Selenkohlenstoff umsetzt: $CCl_4 + 2H_2Se = CSe_2 + 4HCl$. Ein Theil des Chlorkohlenstoffs zerfällt bei der erforderlichen Temperatur in Anderthalb-Chlorkohlenstoff und Chlor, welches aus dem Selenphosphor und Selenwasserstoff viel Chlorselen bildet.

Darstellung. Man leitet aus einem den Chlorkohlenstoff unter einer Wasserschicht enthaltenden Kolben, der mit einem Wasserstoffentwicklungsapparate verbunden ist, durch eine im vorderen Ende mit Selenphosphor gefüllte weite Verbrennungsröhre bei dunkler Rothgluth einen Strom von Wasserstoff und Chlorkohlenstoffdampf. Die austretenden Produkte leitet man durch einen Kühlapparat mit Vorlage, darauf durch mehrere Flaschen mit Wasser, wässriger und alkoholischer Kalilauge. Das Destillat wird immer wieder zurückgegeben; nach einer Woche schüttelt man die resultirende Flüssigkeit mit Wasser, kocht sie damit zur Zersetzung des Chlorselens mehrere Stunden am Rückflusskühler, trocknet darauf mit Chlorcalcium und rektificirt. Zwischen 77—100° geht die Flüssigkeit über und enthält bei ca. 90° am meisten Selenkohlenstoff, ca. 1½—2§.

Diese Fraktion hat eine grünlich gelbe Farbe und einen sehr unangenehmen Geruch, der in grosser Verdünnung schwefelkohlenstoffartig, in grösserer Concentration stechend und zu Thränen reizend ist. Beim Kochen mit wässriger Kalilauge färbt sie sich durch Bildung von Selenkalium rasch dunkelbraun; mit absolut alkoholischer Kalilauge bildet sie selenxanthogensaures Kalium, $C_2H_5O \cdot CSe \cdot SeK$; dasselbe scheidet sich in gelben, verfilzten Nadeln aus, ist leicht zersetzlich, färbt sich an der Luft dunkler und ist dann nicht mehr in Wasser ohne Rückstand löslich. — Mit weingeistiger Kalilauge färbt sich die Selenkohlenstoff haltige Flüssigkeit tief roth; entfernt man mit Wasser den Chlorkohlenstoff und erhitzt mit Salzsäure, so überzieht sich der Hals des Kolbens mit einer dünnen, glänzenden, hellbraunen, selenhaltigen Haut, die unlöslich in allen Lösungsmitteln und sehr schwer flüchtig ist, und es scheidet sich Selenxanthogensäureäthylester, $C_2H_5O \cdot CSe \cdot SeC_2H_5$, mit etwas Selenkohlenstoff gemischt, als goldgelbe Flüssigkeit von furchtbar intensivem, ekelhaftem Geruche aus.

Carbaminsäure (Amidoameisensäure, $NH_2 \cdot CO_2H$)*). Im freien Zustand unbekannt, die Salze finden sich im Serum des Hundeblutes (1). Das Ammoniaksalz entsteht aus CO_2 und NH_3 in der Kälte. Dieses findet sich daher auch im käuflichen Ammoniumcarbonat. Selbst beim Einleiten von CO_2 und NH_3 in Wasser entsteht dieses Salz (2). Es bildet sich auch bei der Oxydation von Glycocoll und seinen Homologen mit Kaliumpermanganat (1). Natriumcyanamid geht beim Erhitzen mit wässrigem Alkohol theilweise in das Carbamat über (3). Aus den Salzen wird durch eine Mineralsäure CO_2 ausgetrieben; auch die Lösungen der reinen Salze zersetzen sich spontan in der Wärme.

Ammoniaksalz, $NH_2CO_2HNH_3$. Man leitet in absoluten Alkohol trockene Kohlensäure und Ammoniakgas ein, erhitzt die abgeschiedenen Krystalle mit dem Alkohol unter Druck auf 110°, presst dann die Krystalle ab (4 u. 2). Bildet zerfliessliche Blättchen. Löst sich unverändert in Wasser, doch zerfällt die Lösung bald in kohlensaures Ammoniak. Aus seiner Lösung in Ammoniak kann es krystallisirt erhalten werden (2). Ueber seine Dissotiationsspannung vergl. (5). Geht beim Erhitzen auf 130—140° im zugeschmolzenen Rohr in Harnstoff über.

Das Natriumsalz entsteht beim Versetzen einer concentrirten Lösung des Ammoniaksalzes in Ammoniak mit Natriumalkoholat (1). Krystallisirt mit Wasser in Prismen, die es über Schwefelsäure verliert. — Das Kaliumsalz ist zerfliesslich.

Das Calciumsalz, $Ca(CH_2NO_2)_2$, H_2O. Es entsteht beim Einleiten von CO_2 in starke Ammoniaklösung unter Zusatz von Kalkmilch, solange diese sich löst. Dann filtrirt man in das gleiche Volum auf 0° gekühlten Alkohol und wäscht den Niederschlag mit einem Gemisch gleicher Volume absoluten Alkohols und Ammoniak (1). Feines Krystallpulver, dessen wässrige Lösung sich rasch zersetzt. Auch durch Säuren leicht zersetzlich. Beim Glühen hinterbleibt Cyanamidcalcium: $CN \cdot NCa$ (1) und (6). Das Strontium- und Bariumsalz sind auch bekannt; sie zersetzen sich noch leichter als das Ca-Salz.

Thiocarbaminsäure. Von den Estern existiren zwei isomere Formen, die sich von NH_2COSR (Carbaminthiosäure) und von NH_2CSOR Thiocarbaminsäure ableiten. Salze kennt man nur von der ersteren.

Das Ammoniaksalz, NH_2COSNH_4, entsteht bei der Einwirkung von NH_3 auf COS. Am besten sättigt man absoluten Alkohol mit trockenem NH_3 und leitet COS ein. Das ausgeschiedene Salz wird rasch filtrirt und mit Aether gewaschen (7, 8, 9). Farblose Krystalle, die sehr leicht in Wasser, weniger in Alkohol und unlöslich in Aether sind. Das trockene Salz zerfällt beim Erhitzen im Rohr auf 130—140° in H_2S und Harnstoff, ebenso zerlegt es sich, wenn die wässrige Lösung in der Kälte mit Bleicarbonat geschüttelt wird. Durch Säuren entsteht COS; das Salz verbindet sich mit Aldehyden unter Wasseraustritt (10).

Dithiocarbaminsäure, $NH_2CS \cdot SH$. Die freie Säure entsteht aus dem Ammoniaksalz beim Abkühlen seiner Lösung auf 0° und Zusatz von verdünnter Salzsäure. Sie bildet leicht lösliche Nadeln, die sehr zersetzlich sind (10).

Das Ammoniaksalz entsteht aus CS_2, NH_3 und Alkohol in der Kälte (11) und (10). Lange, citronengelbe Prismen, die an feuchter Luft zerfliessen, in Alkohol löslich sind und sich mit Aldehyden unter Wasseraustritt verbinden (10). Mit Eisenchlorid entsteht ein schwarzer Niederschlag, der bei Ueberschuss von Eisenchlorid weiss wird.

Zinksalz, Bleisalz und Kupfersalz sind schwerlösliche Niederschläge (11).

Thiocarbaminsulfid (Thiuramsulfid), $(NH_2CS)_2S$. Das Ammoniaksalz, $(NH_4)_2C_2N_2H_2S_3$, entsteht neben trithiokohlensaurem Ammoniak aus CS_2, NH_3 und absolutem Alkohol. Darstellung (12). Es bildet schiefprismatische Krystalle, die sehr zersetzlich sind. Giebt mit Blei-

*) 1) DRECHSEL, Journ. pr. Ch. (2) 12, pag. 417 (2) 16, pag. 180. 2) DIVERS, Jahresber. 1870, pag. 269. 3) DRECHSEL, Journ. pr. Chem. (2) 11, pag. 329. 4) BASAROW, Journ. pr. Chem. (2) 1, pag. 283. 5) NAUMANN, Ann. Chem. 160, pag. 1, Ber. chem. Ges. 18, pag. 1157; HORSTMANN, Ann. Chem. 187, pag. 48. ERCKMANN, Ber. 18, pag. 1154. 6) DRECHSEL, Journ. pr. Chem. (2) 16, pag. 201. 7) BERTHELOT, Jahresber. 1868, 160. 8) SCHMIDT, Ber. 10, pag. 191. 9) KRETZSCHMAR, Journ. pr. Chem. (2) 7, pag. 474. 10) MULDER, Ann. Chem. 168, pag. 228. 11) ZEISE, BERZ. Jahresber. 4, pag. 96; DEBUS, Ann. Chem. 73, pag. 26. 12) HLASIWETZ und KACHLER, Ann. Chem. 166, pag. 137.

und Silbersalzen gelbliche Niederschläge, die rasch schwarz werden. Das Kupfersalz, $CuC_2H_3N_2S_2$, ist ein gelber Niederschlag, der ziemlich beständig ist.

Thiocarbamindisulfid (Thiuramdisulfid), $C_2H_4N_2S_4$, entsteht bei der Einwirkung von Chlor oder saurer Eisenchloridlösung auf das obige Ammoniaksalz (12). Perlglänzende Schuppen, die in Wasser und Aether unlöslich, aber in siedendem Alkohol löslich sind und durch kochendes Wasser in CS_2, Rhodanammonium und Schwefel zerfallen. FELIX B. AHRENS.

Kohlenwasserstoffe.*) Die nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Verbindungen werden als die Stammkörper aller übrigen organischen

*) 1) F. KRAFFT, Berl. Ber. 15, pag. 1689. 2a) SCHORLEMMER, Ann. Chem. Pharm. 136, pag. 257; 144, pag. 184; 161, pag. 263. 2b) THORPE u. YOUNG, Ann. Chem. Pharm. 165, pag. 1. 2c) PELOUZE u. CAHOURS, Jahresber. 62, pag. 410. 2d) Vergleiche 1, 24b. 3a) Vergleiche 2b. 3b) SCHORLEMMER, Ann. Chem. Pharm. 152, pag. 152. 3c) MÖSLINGER, Ann. Chem. Pharm. 185, pag. 49. 4) BERTHELOT, Bull. soc. chim. 2, Bd. IX, pag. 8, 91, 178, 265. 5) ZINCKE, Ann. Chem. Pharm. 152, pag. 15. 6) SCHORLEMMER, Ann. Chem. Pharm. 161, pag. 280. 7) SCHORLEMMER, Ann. Chem. Pharm. 147, pag. 227; 152, pag. 152. 8) RICHE, Ann. Chem. Pharm. 117, pag. 265. 9a) Vergleiche 2b, 3c. 9b) Vergleiche 5. 10) Vergleiche 3c. 11) EICHLER, Berl. Ber. 12, pag. 1883. 12) Vergleiche 11. 13) MERZ u. GASIOROWSKI, Berl. Ber. 17, pag. 629. 14) RENESSE, Ann. Chem. Pharm. 166, pag. 85. 15) A. W. HOFMANN, Berl. Ber. 15, pag. 773. 16a) BOUIS, Ann. Chem. Pharm. 92, pag. 398. 16b) BOUIS, Ann. chimiques (3) 44, pag. 130. 16c) BOUIS, Jahresber. 1855, pag. 526. 17a) CAHOURS, Ann. Chem. Pharm. 92, pag. 399. 17b) SQUIRE, Ann. Chem. Pharm. 92, pag. 400. 17c) Vergleiche 13. 17d) JAHN, Monatsh. f. Chem. 4, pag. 172. 17e) Vergleiche 16c. 17f) PELOUZE u. CAHOURS, Jahresber. 1863, pag. 529. 18a) WÜRTZ, Ann. Chem Pharm. 96, pag. 365. 18b) SCHORLEMMER, Ann. Chem. Pharm. 144, pag. 188. 19) CARLETON, Berl. Ber. 10, pag. 908. 20) Vergleiche 17f; SCHORLEMMER, Ann. Chem. Pharm. 125, pag. 112. 21) Vergleiche 3c. 22a) LEMOINE, Bull. soc. chim. 41, pag. 164. 22b) Vergleiche 2b. 23) CAHOURS, Berl. Ber. 8, pag. 981. 24a) Vergleiche 17f, 22a, 2b. 24b) WILLIAMS, Ann. Chem. Pharm. 102, pag. 126; 108, pag. 384; 125, pag. 106. 25) Vergleiche 15, 17f. 26) LOURENÇE u. AGUIAR, Zeitschr. f. Chem. 1870, pag. 404. 27) WURTZ, Jahresber. 1855, pag. 575. 28a) Vergleiche 27. 28b) GRIMSHAW, Berl. Ber. 10, pag. 1602. 28c) BRAZIER u. GOSSLETH, Ann. Chem. Pharm. 75, pag. 265. 29a) Vergleiche 18a. 29b) SCHORLEMMER, Ann. Chem. Pharm. 129, pag. 246. 30) JACOBSEN, Ann. Chem. Pharm. 184, pag. 202. 31) Vergleiche 27. 32a) WURTZ, Journ. f. pr. Chem. 92. pag. 284. 32b) WURTZ, Ann. Chem. Pharm. 128, pag. 225. 33) JUST, Ann. Chem. Pharm. 229, pag. 155. 34) BAUER, Zeitschr. f. Chem. 1867, pag. 393. 35) REBOUL u. TRUCHOT, Ann. Chem. Pharm. 144, pag. 248, 249. 36a) BAUER, Ann. Chem. Pharm. 135, pag. 344. 36b) Vergleiche Jahresber. 1861, pag. 661. 37) CHEVREUL, Recherches sur les corps gros. 38) TÜTITSCHEW, Jahresber. 1860, pag. 406. 39) FRIDAU, Ann. Chem. Pharm. 83, pag. 1, 15 etc. 40) PIEVERLING, Ann. Chem. Pharm. 183, pag. 348. 41) Vergleiche 16a. 42) BOUIS, Ann. chim. phys. (3) 44, pag. 77. 43) MILLS, Jahresber. 1864, pag. 517. 44) FOSSECK, Monatsh. f. Chem. 4, pag. 673. 45a) BUTLEROW, Ann. Chem. Pharm. 189, pag. 44. 45b) KONOWALOFF, Berl. Ber. 13, pag. 2396. 45c) LERMONTOW, Ann. Chem. Pharm. 196, pag. 118. 46a) CAHOURS, Jahresber. 1850, pag. 402. 46b) SCHORLEMMER, Ann. Chem. Pharm. 125, pag. 113. 46c) Vergleiche 17f, 32b, 2b, 19. 46d) RENARD, Bull. soc. chim. 39, pag. 541. 46e) WARREN u. STORER, Zeitschr. f. Chem. 1868, pag. 230. 46f) CLOËZ, Berl. Ber. 7, pag. 823. 47) FITTIG, Ann. Chem. Pharm. 117, pag. 77. 48a) Vergleiche 17f. 48b) BAUER, Journ. f. pr. Ch. 95, pag. 173; 96, pag. 220. 49) SCHNEIDER, Ann. Chem. Pharm. 157, pag. 207. 50a) Vergleiche 46e, 2b. 50b) GIESECKE, Zeitschr. f. Chem. 1870, pag. 431. 51) F. KRAFFT, Berl. Ber. 16, pag. 3020. 52) JAWEIN, Ann. Chem. Pharm. 195, pag. 261. 53a) BUTLEROW, Berl. Ber. 6, pag. 561. 53b) BUTLEROW, Journal d. russ. chem. Gesellsch. 11, pag. 198. 54) BAUER, Jahresber. 1861, pag. 660. 55) BRODIE, Ann. Chem. Pharm. 67, pag. 210. 56) BRODIE, Ann. Chem. Pharm. 71, pag. 156. 57a) BANDROWSKY, Berl. Ber. 10, pag. 838. 57b) BAEYER, Berl. Ber. 18, pag. 2269. 58) FITTIG, Ann. Chem. Pharm. 144, pag. 277. 59a) FRIEDEL u. CRAFTS, Ann. chim. (6) 1, pag. 459. 59b) ADOR u. RILLIET, Berl. Ber. 12, pag. 329. 59c) JACOBSEN, Berl. Ber. 14, pag. 2627. 60) BALSOHN, Bull. Soc. chim. 31,

Verbindungen betrachtet, insofern sich letztere aus jenen durch Ersetzung von Wasserstoff mittelst der verschiedensten Elemente und Radikale ableiten und zum grössten Theil auch darstellen lassen. Ihre Zahl ist Legion, entsprechend der wie es scheint unbegrenzten gegenseitigen Bindungsfähigkeit der Kohlenstoffatome (s. Artikel Homologie) und der zahllos möglichen verschiedenen Gruppirung derselben (s. Artikel Isomerie).

In der Natur treten sie häufig auf; die einfachsten gasförmig, theils dem Erdboden entströmend (Baku, Pennsylvanien etc.), theils in Kohlenlagern sich bildend (Ursache der schlagenden Wetter), theils durch Fäulniss und Verwesung entstehend; die flüssigen als Hauptbestandtheile der verschiedensten Erdöle, welche in Galizien, Pennsylvanien, am schwarzen Meere u. s. w. auftreten. (Näheres vergleiche die Notiz »Petroleum« am Schlusse des Artikels.) Feste Kohlenwasserstoffe bilden die als Erdpech, Asphalt, Ozokerit, Fichtelit etc. bezeichneten mineralogischen Vorkommnisse, welche aber gleich den Erdölen als Gemische der verschiedensten chemischen Individuen anzusehen sind.

Kohlenwasserstoffe entstehen in grosser Zahl bei der trockenen Destillation vieler, namentlich complicirter organischer Verbindungen, wie der Fette und

pag. 539. 61a) BEILSTEIN, Ann. Chem. Pharm. 131, pag. 34. 61b) ARMSTRONG u. MÜLLER, Journal d. engl. chem. Gesellsch. 45, pag. 148. 61c) FRIEDEL u. CRAFTS, Bull. soc. chim. 42, pag. 66. 61d) KELBE, Berl. Ber. 19, pag 93. 62) SCHRAMM, Ann. Chem. Pharm. 218, pag. 388. 63a) FITTIG u. TOLLENS, Ann. Chem. Pharm. 131, pag. 313. 63b) Vergleiche 59a, 62. 63c) RAYMAN u. PREIS, Berl. Ber. 13, pag. 346. 64a) LIPPMANN u. LUGININ, Zeitschr. f. Chem. 1867, pag. 674. 64b) DAFERT, Monatsh. f. Chem. 4, pag. 153, 617. 65) ESSNER, Bull. soc. chim. 36, pag. 212. 66) GOLDSCHMIDT, Berl. Ber. 15, pag. 1067. 67a) KELBE u. BAUR, Berl. Ber. 16, pag. 2560. 67b) RENARD, Ann. chim. (6) 1, pag. 250. 67c) KELBE, Berl. Ber. 14, pag. 1240. 67d) KELBE, Berl. Ber. 16, pag. 620. 68) EFFRONT, Berl. Ber. 17, pag. 2329, 2341. 69) Vergleiche 67a. 70) Vergleiche 68. 71) RENARD, Compt. rend. 97, pag. 328. 72) JACOBSEN, Berl. Ber. 7, pag. 1434. 73) JACOBSEN, Berl. Ber. 8, pag. 1259. 74a) FITTIG, KÖBRICH u. JILKE, Ann. Chem. Pharm. 145, pag. 149. 74b) MONTGOLFIER, Ann. chim. (5) 14, pag. 91. 75) REUTER, Berl. Ber. 16, pag. 627. 76) LE BELL u. GREENE, Compt. rend. 87, pag. 260, 931. 77) Vergleiche 59a, 59b. 78) JACOBSEN, Berl. Ber. 19, pag. 1216. 79) A. W. HOFMANN, Berl. Ber. 18, pag. 1821. 80a) ARONHEIM, Ann. Chem. Pharm. 171, pag. 223. 80b) Vergleiche 62. 81) PABST, Berl. Ber. 9, pag. 503. 82) ESSNER u. GOSSIN, Bull. soc. chim. 42, pag. 213. 83) FITTIG u. BIGOT, Ann. Chem. Pharm. 141, pag. 162. 84) H. KÖRNER, Ann. Chem. Pharm. 216, pag. 223. 85) PATERNÒ u. SPICA, Berl. Ber. 10, pag. 1746. 86) SILVA, Bull. soc. chim. 43, pag. 320. 87) JACOBSEN, Berl. Ber. 7, pag. 1435. 88) FRIEDEL u. BALSOHN, Bull. soc. chim. 31, pag. 540; 34, pag. 635. 89) ISTRATI, Ann. chim. (6) 6, pag. 425 ff. 90) LANDOLPH, Bull. soc. chim. 32, pag. 301. 91) GALLE, Berl. Ber. 16, pag. 1744. 92) HOFMANN, Berl. Ber. 13, pag. 1730. 93) ALMEDINGEN, Journ. d. russ. chem. Gesellsch. 13, pag. 392. 94a) O. JACOBSEN, Berl. Ber. 19, pag. 1211. 94b) Vergleiche 76. 94c) FRIEDEL u. CRAFTS, Bull. soc. chim. 28, pag. 529. 95) KRAFFT, Berl. Ber. 19, pag. 2987. 96a) SCHWEINITZ, Berl. Ber. 19, pag. 641. 96b) BÉRAN, Berl. Ber. 18, pag. 131. 97) Vergleiche 66. 98) GALLE, Berl. Ber. 16, pag. 1745. 99) AUSTIN, Bull. soc. chim. 31, pag. 12. 100a) ALBRIGHT, MORGAN u. WOOLWORTH, Bull. soc. chim. 31, pag. 464. 100b) Vergleiche 98. 101) KRAFFT, Berl. Ber. 19, pag. 2983. 102a) PERKIN, Jahresber. 1877, pag. 381. 102b) FITTIG, Ann. Chem. Pharm. 195, pag. 170. 103) RÜGHEIMER, Ann. Chem. Pharm. 172, pag. 129. 104a) WAGNER, Journ. d. russ. chem. Gesellsch. 16, pag. 324. 104b) ERRERA, Gazz. chim. ital. 14, pag. 507. 104c) RADZISZEWSKI, Jahresber. 1874, pag. 393. 105) PRIEBS, Ann. Chem. Pharm. 225, pag. 354. 106) CHOJNACKI, Jahresber. 1873, pag. 359 (vergl. FITTIG, Ann. Chem. Pharm. 172, pag. 132). 107a) ARONHEIM, Ann. Chem. Pharm. 171, pag. 225. 107b) TÖNNIES, Berl. Ber. 11, pag. 1511. 108a) Vergleiche 102a. 108b) RADZISZEWSKI, Berl. Ber. 9, pag. 261. 109a) PERKIN, Journal d. engl. chem. Gesellsch. 35, pag 138. 109b) FITTIG u. JAYNE, Ann. Chem. Pharm. 216, pag. 117.

Harze, des Holzes und vor allem der Kohlen. Auch hierbei treten auf: 1. gasförmige und leichtflüchtige Kohlenwasserstoffe, dic wesentlichsten Bestandtheile des Leuchtgases; 2. flüssige Produkte als Bestandtheile des Theers; 3. schwarze zähe Massen, viel feste Substanzen enthaltend, das Pech. Steinkohlen liefern vorwiegend wasserstoffärmere (sogen. aromatische), Braunkohlen und Torf wasserstoffreichere (sogen. fette) Kohlenwasserstoffe (Paraffin). — Trotz dieser zahlreichen complicirten und der unten angegebenen einfacheren Bildungsweisen kann mit einer einzigen Ausnahme (vergl. Artikel Acetylen) kein Kohlenwasserstoff aus seinen Elementen direkt erhalten werden.

Die Eintheilung der Kohlenwasserstoffe basirt auf ihrem Sättigungsgrade, d. h. sie richtet sich nach der Zahl der mit dem Complex C_n verbundenen Wasserstoffatome; ausserdem werden sie auch nach den, unter den Artikeln »Fettkörper« und »Aromatische Verbindungen« gegebenen Principien in fette und in aromatische Kohlenwasserstoffe oder in die der Methan- und in die der Benzolreihe eingetheilt.

I. **Kohlenwasserstoffe**, C_nH_{2n+2}; Gesättigte oder Grenzkohlenwasserstoffe (weil in ihnen die mit einander verbundenen Kohlenstoffatome mit dem Maximum ihrer Valenzen durch Wasserstoff gesättigt sind), oder Paraffine (weil chemisch indifferent, *parum affinis)*, früher auch als Ethane und Alkylwasserstoffe $(C_nH_{2n+1})H$ bezeichnet, bilden vom Stammkörper aller organischen Verbindungen, dem Sumpf- oder Grubengas (CH_4) an beginnend eine homologe Reihe, wie es scheint, ohne eine obere Grenze für die Werthe von n.

Vom 4. Gliede ab treten Kernisomere auf. Dieselben können in primäre oder normale, secundäre und tertiäre unterschieden werden. In einem normalen Kohlenwasserstoff ist ein Kohlenstoffatom mit höchstens zwei, in einem secundären wenigstens ein Kohlenstoffatom mit drei und in einem tertiären ein solches mit vier anderen Kohlenstoffatomen verbunden; z. B.

$$\underset{\text{normales Pentan}}{CH_3 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_3} \qquad \underset{\text{secundäres Pentan}}{CH_3 - CH_2 - CH = (CH_3)_2}$$

$$\underset{\text{tertiäres Pentan.}}{(CH_3)_2 = C = (CH_3)_2}$$

Grenzkohlenwasserstoffe bilden den Hauptbestandtheil der meisten Erdöle, lassen sich aus denselben aber nur mit den grössten Schwierigkeiten rein darstellen. Sie entstehen nach folgenden allgemeinen Methoden.

1. Als Alkylwasserstoffe, $C_nH_{2n+1}\cdot H$, aus Alkoholderivaten, $C_nH_{2n+1}\cdot X$, und zwar besonders

a) durch Reduction der Alkylhaloïde, am besten der Jodide mit Jodwasserstoff:

$$C_nH_{2n+1}\cdot J + HJ = J_2 + C_nH_{2n+1}\cdot H,$$

daher auch direkt aus den Alkoholen durch Jodwasserstoff:

$$C_nH_{2n+1}\cdot OH + 2HJ = H_2O + J_2 + C_nH_{2n+1}:H.$$

b) durch Zersetzung der Zinkalkyle mit Wasser oder der Quecksilberalkyle mit verdünnten Säuren, z. B.

$$(C_nH_{2n+1})_2Zn + 2H_2O = Zn(OH)_2 + 2C_nH_{2n+1}\cdot H$$

$$(C_nH_{2n+1})_2Hg + 2HCl = HgCl_2 + 2C_nH_{2n+1}\cdot H.$$

c) Aus den Fettsäuren durch Erhitzen mit stark basischen Hydraten:

$$C_nH_{2n+1}\cdot COOH + CaO = CaCO_3 + C_nH_{2n+1}\cdot H.$$

2. als Dialkyle $(C_nH_{2n+1}\cdot C_nH_{2n+1})$.

a) durch Reaction von Jodalkylen mit Zinkalkylen oder mit Natrium, z. B.

$$\left.\begin{matrix}C_nH_{2n+1}J\\C_nH_{2n+1}J\end{matrix}\right\} + Na_2 = 2NaJ + C_nH_{2n+1}\cdot C_nH_{2n+1}.$$

b) durch Elektrolyse der Fettsäuren in Form ihrer Salze.

$$\begin{matrix} C_nH_{2n+1}\cdot COOH \\ C_nH_{2n+1}\cdot COOH \end{matrix} = 2CO_2 + H_2 + \begin{matrix} C_nH_{2n+1} \\ | \\ C_nH_{2n+1} \end{matrix}.$$

3. Als Endprodukte der Reduction aus den meisten Fettkörpern und aus vielen Benzolderivaten durch Erhitzen mit Jodwasserstoff auf hohe Temperaturen. Hierbei resultiren vorwiegend die normalen Verbindungen.

a) aus den Fettsäuren (1),

$$C_nH_{2n+1}\cdot COOH + 6HJ = 2H_2O + 3J_2 + C_nH_{2n+1}\cdot CH_3$$

b) aus den Ketonen, $[C_nH_{2n+1}]_2\cdot CO$, resp. aus den Ketonchloriden $(C_nH_{2n+1})_2CCl_2$ (1), z. B.

$$(C_nH_{2n+1})_2CCl_2 + 4HJ = 2J_2 + 2HCl + (C_nH_{2+n1})_2CH_2.$$

c) Aehnlich liefern auch fast alle ungesättigten Kohlenwasserstoffe, d. i. solche mit geringerem Wasserstoffgehalt als die Grenzkohlenwasserstoffe durch nascirenden Wasserstoff diese letzteren, z. B.:

$$C_nH_{2n} + H_2 = C_nH_{2n+2}.$$

Allgemeine Eigenschaften der Grenzkohlenwasserstoffe.

Die einfachsten Paraffine sind gasförmig; mit steigendem Molecular-Gewicht werden sie flüssig, endlich fest und krystallinisch; sie sind in Wasser nicht, in Alkohol und Aether mehr oder weniger löslich; ferner zwar geschmacklos, indess von eigenthümlichem Geruch. Chemisch äusserst indifferent, werden sie selbst von concentrirter Salpetersäure und Schwefelsäure kaum angegriffen; andererseits von Permanganat und Chromsäure meist vollständig zu Kohlensäure und Wasser und nur bei besonderer Vorsicht zu Fettsäuren verbrannt. Nur Chlor und Brom bilden Substitutionsprodukte, aus normalen Kohlenwasserstoffen meist gleichzeitig primäre und secundäre, aus denen der Isoreihe zuerst tertiäre Alkylhaloïde. —

Die ersten Glieder: CH_4 Methan, C_2H_6 Aethan, C_3H_8 Propan, C_4H_{10} Butane, C_5H_{12} Pentane, C_6H_{14} Hexane und C_7H_{16} Heptane sind in besonderen Artikeln behandelt; hier folgen nur die höheren Glieder von C_8 an, welche mit ihren wichtigsten physikalischen Constanten in folgender Tabelle verzeichnet sind (2)

Name	Formel	F.-P.	S.-P.	Spec. Gew.
Octane	C_8H_{18}			
Normales Octan	$CH_3\cdot(CH_2)_6\cdot CH_3$	—	124°	0·7083 bei 12·5°
Diisobutyl	$(CH_3)_2:CH\cdot(CH_2)_2\cdot CH:(CH_3)_2$	—	108·5°	0·7135 „ 0°
Nonane	C_8H_{20}			
Normales Nonan	$CH_3\cdot(CH_2)_7\cdot CH_3$	— 51°	149·5°	0·7228 „ 13·5°
Isobutylisoamyl	$(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot(CH_2)_2\cdot CH(CH_3)_2$	—	132°	0·7247 „ 0°
Dimethyldiisopropylmethan	$(CH_3)_2=C=(C_3H_7)_2$	—	130°	— —
Dekane	$C_{10}H_{22}$			
Normales Dekan	$CH_3\cdot(CH_2)_8\cdot CH_3$	—30—32°	173°	0·7342 ,; 15°
Diisoamyl	$(CH_3)_2:CH\cdot(CH_2)_4\cdot CH:(CH_3)_2$	—	158°?	0·7358 „ 9·8°—H_2O 4°
Actives Diamyl	$C_4H_9(1)\cdot(CH_2)_2\cdot C_4H_9(1)$	—	159—162°	0·7463 „ 22°
Isobutylhexyl	$(CH_3)_2:CH\cdot(CH_2)_6\cdot CH_3$	—	150—160°	— —
Undekan, normales	$C_{11}H_{24}$	— 26·5°	194·5°	0·7448 „ 15°

Name	Formel	F.-P.	S.-P.	Spec. Gew.
Dodekan, normales	$C_{12}H_{26}$	— 12°	214·5°	0·7548 „ 15° — H_2O 4°
Tridekan „	$C_{13}H_{28}$	— 6·2°	234°	0·7608 „ 15° — H_2O 4°
Tetradekan „	$C_{14}H_{30}$	+ 4·5°	252·5°	0·7715 „ 10° — H_2O 4°
Pentadekan „	$C_{15}H_{32}$	+ 10°	270·5°	0·7724 „ 15° — H_2O 4°
Hexadekane . .	$C_{16}H_{34}$			
Normales Hexadekan	$CH_3\cdot(CH_2)_{14}\cdot CH_3$	+ 21°	287·5°	0·7754 „ 18° — H_2O 4°
Diisooctyl	$C_6H_{13}\cdot CH(CH_3)\cdot CH(CH_3)\cdot C_6H_{13}$	—	267·5—69·5°	0·8001 „ 18° — H_2O 4°
Heptadekan, normales	$C_{17}H_{36}$	+ 22·5°	303°	0·7766 „ F.-P. — H_2O 4°
Octadekan „	$C_{18}H_{38}$	+ 28°	181·5—15°	0·7774 „ F.-P. — H_2O 4°
Nonadekan „	$C_{19}H_{40}$	+ 32°	193°	0·7779 „ F.-P. — H_2O 4°
Eikosan „	$C_{20}H_{42}$	+ 36·7°	205°	0·7783 „ F.-P. — H_2O 4°
Heneikosan „	$C_{21}H_{44}$	+ 40·4°	215°	0·7782 „ F.-P. — H_2O 4°
Dyeikosan „	$C_{22}H_{46}$	+ 44·4°	224·5°	0·7785 „ F.-P. — H_2O 4°
Trieikosan „	$C_{23}H_{48}$	+ 47·7°	234°	0·7786 „ F.-P. — H_2O 4°
Tetreikosan „	$C_{24}H_{50}$	+ 51·1°	243°	0·7786 „ F.-P. — H_2O 4°
Hexeikosan „	$C_{26}H_{54}$	+ 54°	—	— —
Hepteikosan „	$C_{27}H_{56}$	+ 59·5°	270°	0·7796 „ F.-P. — H_2O 4°
Hentriakontan „	$C_{31}H_{64}$	+ 68·1°	302°	0·7808 „ F.-P. — H_2O 4°
Pentriakontan „	$C_{35}H_{72}$	+ 74·7°	331°	0·7816 „ F.-P. — H_2O 4°

Hiernach steigen mit dem Moleculargewicht die Schmelz- und Siedepunkte im Allgemeinen; bei den normalen Verbindungen stetig, doch mit immer kleiner werdenden Differenzen, je mehr sich die Körper gleicher procentaler Zusammensetzung nähern; ferner auch mit kleinerer Differenz beim Uebergange von einem geradzahligen Kohlenwasserstoff zu einem ungeradzahligen, als umgekehrt. Bei isomeren Verbindungen sinkt der Siedepunkt mit zunehmender Verzweigung der Kohlenstoffkette. Die specifischen Gewichte steigen mit zunehmender Moleculargrösse und bleiben von C_{31} an fast constant.

Octane, C_8H_{18}, sind in 18 Isomeren möglich; genau bekannt nur zwei derselben. Es werden solche neben höheren Homologen bei der Destillation von Paraffin unter Druck gebildet (3).

1. Normales Octan, $CH_3\cdot(CH_2)_6\cdot CH_3$, ein Hauptbestandtheil des hochsiedenden, käuflichen Ligroïns, auch aus Coniin, Indigotin, Phtalsäure etc. durch Erhitzen mit Jodwasserstoff (4) entstehend, wird am besten aus Normal-Octyljodid (5) oder Normal-Butyljodid (6) durch Natriumamalgam erhalten, auch aus Methylhexylcarbinoljodid mit Zink und Schwefelsäure (7) und durch Destillation der Sebacylsäure mit Kalk (8). Mit Chlor entstehen schwer trennbare Substitutionsprodukte.

Normal-primäres Octylchlorid (9a), $C_8H_{17}Cl$, aus dem Alkohol mit Phosphorpentachlorid erhalten (9b), ist eine farblose, lauchartig riechende Flüssigkeit vom Siedep. = 179·5 bis 180·5°; giebt mit alkoholischem Schwefelkalium Octylsulfid, $(C_8H_{17})_2S$ (10), das durch rauchende Salpetersäure zu Octylsulfon, $(C_8H_{17})_2SO_2$, oxydirt wird. Normal-Octylbromid, $C_8H_{17}Br$ (9) (Siedep. 198—200°) und Normal-Octyljodid, $C_8H_{17}J$ (Siedep. 220 bis 222°) (9), entstehen analog dem Chlorid. Das Jodid liefert mit Silbernitrit Normal-Nitrooctan, $C_8H_{17}NO_2$ (Siedep. 205—212° (11), welches mit Kali, Kaliumnitrit und Schwefelsäure behandelt, in die unbeständige, ölige Octylnitrolsäure, $C_8H_{16}(NOH)NO_2$, übergeht. Normal-Octylamin, $C_8H_{17}\cdot NH_2$, vom Siedep. 185—187°, rein nur durch Reduction des Nitrooctans (12) zu erhalten, entsteht auch aus dem Alkohol durch Erhitzen mit Chlorzinkammoniak (13), sowie aus normalem Octyljodid mit alkoholischem Ammoniak (14), aber stets neben

Dioctylamin, $NH(C_8H_{17})_2$. Dieses bildet Nadeln vom F.-P. 36·5° und Siedep. 297—298°, die nach Talg riechen und in Alkohol leicht löslich sind.

Ein isomeres Octylamin, $C_8H_{17}\cdot NH_2$ (Siedep. 171—174), entsteht aus Nonylsäureamid mit Brom und Kali (15).

Eine Reihe secundärer Normal-Octylverbindungen (16) entstehen aus Methylhexylcarbinol, $C_6H_{13}\cdot CH(OH)\cdot CH_3$, in ähnlicher Weise wie die entsprechenden primären.

Normal-secundäres Octylchlorid, $C_6H_{13}\cdot CHCl\cdot CH_3$ (Siedep 175°), normales sec.-Octylbromid, $C_6H_{13}-CHBr-CH_3$ (Siedep. 191°), und Norm.-sec. Octyljodid, $C_6H_{13}-CHJ-CH_3$ (Siedep. 210° unter Spaltung in Octylen, C_8H_{16}, und Jodwasserstoff).

Letzteres liefert mit alkoholischem Ammoniak sec.-normales Octylamin (17), $C_6H_{13}\cdot CH(NH_2)\cdot CH_3$ (Siedep. 175°), vielleicht identisch mit der Base aus Nonylsäureamid.

Normal-Trioctylamin, $(C_8H_{17})_3N$, aus Isobutylalkohol erhalten (13), ist ein zähes Oel vom Siedep. 365—367°. — Aehnlich werden auch sec.-normale Octylaminbasen aus Methylhexylcarbinol dargestellt (13).

2. Iso-Octan, Diisobutyl, Isopropylisoamyl, $\frac{CH_3}{CH_3}{>}CH-CH_2-CH{<}\frac{CH_3}{CH_3}$, synthetisch nach Fittig erhalten (18) (Siedep. 108·5°), giebt mit Chlor wesentlich ein Gemenge von primärem und secundärem Chlorid, $C_8H_{17}Cl$ (19), welches auch unter den Einwirkungsprodukten von Chlor auf Paraffin aufgefunden worden ist (20).

Phosphorverbindungen: normal-Octylphosphin, $C_8H_{17}\cdot PH_2$ (21), beim Erhitzen von Octyljodid mit Jodphosphonium und Zinkoxyd auf 170° gebildet, siedet bei 184—187° und wird von rauchender Salpetersäure explosionsartig oxydirt zu Octylphosphinsäure, einer wachsähnlichen Masse.

Nonane, C_9H_{20} (22), und Derivate; von denselben sind genauer untersucht nur

1. Normal-Nonan, $CH_3\cdot(CH_2)_7\cdot CH_3$, welches am besten gewonnen wird aus Pelargonsäure durch Reduction mit Jodwasserstoff (1) oder aus den entsprechenden Alkylhaloiden auf bekannte Weise. Siedep. 149·5. Neben anderen Homologen entsteht es auch bei der Zersetzung höherer Fettsäuren mit überhitztem Wasserdampf (23).

Ein Normal-Nonylchlorid, $C_9H_{19}Cl$, Siedep. 180—184°, wird wahrscheinlich bei der Chlorirung von Petroleum-Nonan erhalten (2a); ein isomeres Produkt, aus Schieferkohlentheer-Nonan dargestellt, siedet bei 190—198° und besteht vermuthlich aus einem Gemenge primärer und secundärer Verbindungen (24).

Normal-Nonylamin, $C_9H_{19}\cdot NH_2$, aus dem Chlorid durch Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak gewonnen (17f), ist identisch mit dem Nonylamin aus Caprinsäureamid (25), welches bei 195° siedet. Die Identität dieser Verbindungen erlaubt einen Rückschluss auf die normale Structur der natürlichen Kohlenwasserstoffe.

Das Nonylchlorid aus Isopelargonylalkohol (26) siedet bei 150—160°. — Dichlornonane, $C_9H_{18}Cl_2$, Dibromnonane, $C_9H_{18}Br_2$, beide aus Nonylen erhalten, sind bekannt, aber nur mangelhaft charakterisirt (26).

2. Isobutyl-Isoamyl, $(CH_3)_2:CH\cdot(CH_2)_3\cdot CH:(CH_3)_2$, ist aus den betreffenden Jodiden erhalten worden. Siedep. 132° (27).

Dekane, $C_{10}H_{22}$, und Derivate; einige Dekane treten als Reductionsprodukte bei der Behandlung des Cymols, Terpenthinöls, Naphtalins etc. mit viel überschüssigem Jodwasserstoff auf (4).

1. Normal-Dekan, $CH_3\cdot(CH_2)_8\cdot CH_3$, ein Bestandtheil des Petroleums, kann wie die vorigen aus Paraffin (26) und Fettsäuren (23), am besten jedoch nach den Methoden von F. Krafft gewonnen werden (1). Siedep. 173°. Liefert

Digitized by Google

bei direkter Einwirkung von Chlor Normal-Dekylchlorid, $C_{10}H_{21}Cl$. Siedep. 200—204° (2c und 22).

2. Diisoamyl, $(CH_3)_2:CH\cdot(CH_2)_4\cdot CH:(CH_3)_2$ (28), aus Isoamylbromid nach FITTIG (18) erhalten, siedet bei 158° und giebt mit Chlor Isodekylchlorid, $C_{10}H_{21}Cl$ (Siedep. 200°) (29), dagegen mit Phosphorpentachlorid Dichlordiisoamyl (18), $C_{10}H_{20}Cl_2$ (Siedep. 215—220°), und Tetrachlordiisoamyl, $C_{10}H_{18}Cl_4$ (Siedep. über 270°), mit Brom ein leicht zersetzliches Dekylbromid, $C_{10}H_{21}Br$.

3. Ein Dekan aus Steinkohlentheer-Cumol (Siedep. 171°) besitzt die Formel $(CH_3)_2:CH\cdot(CH_2)_6\cdot CH_3$, da es durch Vermittlung seines Chlorids einen zu Isocaprinsäure oxydirbaren Alkohol liefert (30).

4. Hexylisobutyl, $C_6H_{13}\cdot CH_2\cdot CH:(CH_3)_2$, entsteht durch Electrolyse eines Gemenges von önanthylsaurem und isovaleriansaurem Kali in wässriger Lösung (31).

5. Ein Diamyl, Siedep. 155—157°, bildet sich durch Erhitzen von Amylalkohol mit Chlorzink (32).

6. Aktives Diamyl, $\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}\!\!>CH-CH_2-CH_2-CH\!<\!\genfrac{}{}{0pt}{}{CH_3}{C_2H_5}$ (Siedep. 159 bis 162°), stark rechtsdrehend, entsteht aus aktivem Amyljodid durch Natrium (33).

Mehrfach substituirte Halogendekane sind erhalten worden aus Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe, z. B.

Trichlordekan, Chloramylenchlorid, $C_{10}H_{19}Cl:Cl_2$, durch Chloriren von Diamylen bei steigender Temperatur. Siedep. 240—250°; liefert mit Kali Chlorrutylen, $C_{10}H_{17}Cl$ (34).

Dibromdekan, $C_{10}H_{20}Br_2$ (35)
Tetrabromdekan, $C_{10}H_{18}Br_4$ (35)
Diamylendibromid, $C_{10}H_{20}Br_2$ (36)
} sind sämmtlich aus Decylen dargestellt worden. — Meist unbeständige Oele. —

Für die höher molekularen Paraffine sei mit Umgehung einer Beschreibung auf die umfangreichen Arbeiten von KRAFFT (1) hingewiesen. Nur einige Derivate der normalen höchsten Glieder dieser Reihe beanspruchen eine besondere Erwähnung, da sie schon vor längerer Zeit aus thierischen und pflanzlichen Substanzen isolirt worden sind.

Derivate des normalen Hexadekans (5) sind die sogen. Cetylverbindungen, welche aus dem Wallrath, im Wesentlichen einem Palmitinsäurecetyl- und -octadecylester, erhalten worden sind (37).

Cetylchlorid, $C_{16}H_{33}Cl$ (38) (Siedep. über 289°), Cetylbromid, $C_{16}H_{33}Br$ (39), F.-P. 15° und Cetyljodid, $C_{16}H_{33}J$, blättrige Krystalle (F.-P. 22°) (39).

Aus letzterem entstehen durch Schwefelkalium resp. Kaliumsulfhydrat Cetylsulfid, $(C_{16}H_{33})_2S$ (F.-P. 57·5°), und Cetylmercaptan, $C_{16}H_{33}SH$, F.-P. 50·5° (39).

Noch höher molekulare Kohlenwasserstoffe liegen in Form von Estern den Wachsarten zu Grunde; so sind aus diesen erhalten worden:

Myricylchlorid, $C_{30}H_{61}Cl$ (F.-P. 64·5°), und Myricylmercaptan, $C_{30}H_{61}SH$, ein gelbes Pulver, F.-P. 94·5° (40).

Auch aus dem Paraffin und den natürlichen Erdwachsen sind hochmolekulare Kohlenwasserstoffe von annähernder Reinheit isolirt worden. —

II. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe, durch den Mindergehalt eines oder mehrerer Wasserstoff-Atompaare von den gesättigten unterschieden, vermögen durch Addition von Wasserstoff in diese überzugehen, verbinden sich auch mit Halogenen und

Halogenwasserstoff zu Substitutionsprodukten der Paraffine, und werden von concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von Aetherschwefelsäuren absorbirt, worauf ihre Trennung von den gesättigten Kohlenwasserstoffen beruht. Endlich lassen sie sich durch Oxydationsmittel in mindestens zwei Produkte saurer Natur spalten. Man erklärt diese Reactionen durch Annahme doppelter oder allgemein mehrfacher Bindungen zwischen zwei benachbarten Kohlenstoffatomen und eines Ueberganges derselben bei obigen Reactionen in die einfache Bindung, z. B.

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} H \\ | \\ OSO_2 \cdot OH \end{matrix} = \begin{matrix} CH_3 \\ | \\ CH_2OSO_2 \cdot OH \end{matrix}.$$

Viele ungesättigte Kohlenwasserstoffe polymerisiren sich durch Hitze oder Contact mit anderen Substanzen, d. h. sie verwandeln sich in Kohlenwasserstoffe von doppeltem oder dreifachem Molekulargewicht.

A. Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n}, Alkylene oder Olefine; mit einer doppelten Bindung zweier Kohlenstoffatome, treten als Begleiter der Paraffine (2b) in kleiner Menge in Erdölen auf, und bilden sich im allgemeinen nach ähnlichen Methoden aus den entsprechenden ungesättigten Verbindungen $C_nH_{2n-1}X$, ausserdem aber auch aus den Alkylverbindungen im Sinne des Schemas:

$$C_nH_{2n+1} \cdot X = HX + C_nH_{2n}.$$

So liefern Alkylhaloide mit alkoholischem Kali beim Kochen unter Abspaltung von Halogenwasserstoff Alkohole beim Erhitzen mit wasserentziehenden Mitteln (H_2SO_4, $ZnCl_2$), hochmolekulare Alkohole schon bei trockener Destillation, unter Abspaltung von Wasser, endlich Aetherschwefelsäuren unter Abspaltung von Schwefelsäure die entsprechenden Alkylene. z. B.

a) $C_nH_{2n+1}OH = H_2O + C_nH_{2n}$,

b) $C_nH_{2n+1} \cdot OSO_2OH = H_2SO_4 + C_nH_{2n}$.

Die niedrigsten Glieder mit 2—7 Kohlenstoffatomen sind unter besonderen Artikeln behandelt. —

Octylene, C_8H_{16}, und Derivate.

1. Normales Octylen, Caprylen, entsteht als Nebenprodukt bei der Bereitung von Octyljodid aus Octylalkohol mit Jodphosphor (4c), aus Methylhexylcarbinol mit Schwefelsäure (41), ist farblos, flüssig und siedet bei 122·4° unter 739 Millim. Druck; es verbindet sich mit Jodwasserstoff zu Octyljodid, mit Brom zu Dibromoctan, mit starker Salpetersäure zu Nitrooctylen, $C_8H_{15}NO_2$ (32), und mit einem Ueberschuss derselben zu Dinitrooctylen, $C_8H_{14}(NO_2)_2$. Reductionsmittel verwandeln beide »Nitroderivate?« in Octylen und Ammoniak (43).

2. Symmetrisches Diisopropyläthylen, $(CH_3)_2$:CH·CH:CH·CH$(CH_3)_2$, aus Diisopropylglycol durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure und Verseifen des entstandenen Jodids mit alkoholischem Kali erhalten, siedet bei 116—120° (44).

3. Diisobutylen, $\left(\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!C = CH_2\right)_2$, ist das erste Produkt der Polymerisation von Isobutylen mit Schwefelsäure und kann daher auch direkt aus dem tertiären Butylalkohol dargestellt werden (45). Nach Petroleum riechende Flüssigkeit vom Siedep. 103°.

Mit Salpetersäure (1·28) entsteht Nitrodiisobutylen, $C_8H_{15}NO_2$ (45b), ein hellgrünes, scharfriechendes Oel; daraus durch Reduction Amidodiisobutylen, $C_8H_{15}NH_2$. Rauchende Salzsäure giebt tertiäres Diisobutolchlorid, C_8H_{16}, HCl (45), Chromsäuremischung Trimethylessigsäure, Aceton und Essigsäure.

Die aus Harzessenz, Paraffin und Chlordiisobutyl erhaltenen Octylene sind

nach den nur wenig differirenden Siedepunkten wahrscheinlich sämmtlich normales Octylen (46).

Nonylene, C_9H_{18}, und Derivate sind nur mangelhaft untersucht.

Als normales Nonylen ist wahrscheinlich das Produkt aufzufassen, welches aus Paraffin, oder aus Oenanthol durch Destillation mit Kalk (47) erhalten wurde. Siedep. 145°. Der nach ersterem Verfahren erhaltene Körper giebt mit Brom und alkoholischem Kali Bromnonylen, $C_9H_{17}Br$, vom Siedep. 208—212° (2b).

Dekylene, $C_{10}H_{20}$, und Derivate sind besser studirt.

1. Normales Dekylen, gewonnen durch Kochen von Dekylchlorid aus Petroleumdekan mit alkoholischem Kali (48), siedet bei 158—160° und giebt ein Decylendibromid, $C_{10}H_{20}Br_2$; letzteres liefert beim Verseifen Monobromdekylen, $C_{10}H_{19}Br$, als ein schweres Oel, vom Siedep. 215°, welches von neuem mit alkoholischem Kali behandelt in Rutylen, $C_{10}H_{16}$, einen Kohlenwasserstoff der Acetylenreihe übergeht, der mit Brom das unbeständige Dibromdecylen, $C_{10}H_{18}Br_2$, liefert.

2. Diisoamylen, $[(CH_3)_2:CH\cdot CH:CH_2]_2$, durch Polymerisation von Amylen mit Schwefelsäure erhalten, ist optisch inaktiv und siedet bei 150—153°. Spec. Gew. bei 0° = 0·8416 (49). Oxydationsmittel liefern eine Säure, $C_7H_{14}O_2$, Brom ein schon oben erwähntes Diamylendibromid (= Dibromdekan), welches mit Wasser und Bleioxyd in ein Glycol übergeht.

Bromdekylen, $C_{10}H_{19}Br$, und Dibromdekylen, $C_{10}H_{18}Br_2$, sind bekannt und auf die übliche Weise erhalten worden (35).

Undekylene, $C_{11}H_{22}$, und Derivate, ähnlich wie obige Verbindungen erhalten, besitzen auch analoge Eigenschaften (2b, 50).

Von den höher molekularen Olefinen hat Krafft die normalen Kohlenwasserstoffe Duodekylen, $C_{12}H_{24}$, Tetradekylen, $C_{14}H_{28}$, Ceten, $C_{16}H_{32}$, F.-P. + 4°, (auch aus Cetylchlorid), und Oktadekylen, $C_{18}H_{36}$, durch Erhitzen der betreffenden Palmitinsäureester gewonnen und charakterisirt (51); einige andere wie Dihexylen, $(C_6H_{12})_2$ (52), Triisobutylen, $(C_4H_8)_3$ (53), Triamylen, $(C_5H_{10})_3$ (54), Tetraamylen, $(C_5H_{10})_4$ (54), entstehen durch Polymerisation niedrigerer Homologer mit Schwefelsäure, die höchst molekularen Glieder wie Ceroten, $C_{27}H_{54}$ (55), F.-P. 57—58° und Melen, $C_{30}H_{60}$ (56), F.-P. 62° durch trockene Destillation des chinesischen resp. Bienenwachses. —

B. Kohlenwasserstoffe, C_nH_{2n-2}, C_nH_{2n-4} etc.

Hierher gehören Acetylen und seine Homologen, sowie die noch wasserstoffärmeren Reihen, deren übrigens wenig zahlreiche Repräsentanten in besonderen Artikeln behandelt sind. Ein bedeutenderes Interesse verdienen die sogen.

Polyacetylenverbindungen (57).

Ausgangsmaterial zur Darstellung derselben, deren Kenntniss sich bis jetzt auf Di- und Tetraacetylenderivate erstreckt, bildet die Kupferverbindung des Propargylsäureäthers, welche durch Oxydation mit alkalischer Ferrocyankaliumlösung übergeht in

Diacetylendicarbonsäure, $COOH-C\equiv C-C\equiv C-COOH$ (Nädelchen mit 1 Mol. H_2O).

Explodirt beim Erhitzen, liefert mit Natriumamalgam Hydromucon- und Adipinsäure und besitzt einen flüssigen Aethylester, $C_6O_4(C_2H_5)_2$, vom Siedep. 184° unter 200 Millim. Druck. Das saure Kalisalz giebt beim Erhitzen mit Wasser die aus der Lösung nicht isolirbare

Diacetylenmonocarbonsäure, $CH \equiv C - C \equiv C - COOH$, deren Kupferverbindung beim Erhitzen mit Cyankalium gasförmiges

Diacetylen, $CH \equiv C - C \equiv C - CH$, von charakteristischem Geruch entwickelt. Behandelt man dessen äusserst explosive Silberverbindung mit einer Lösung von Jod in Jodkalium, so entsteht.

Dijoddiacetylen, $CJ \equiv C - C \equiv CJ$ (krystallisirt, F.-P. 101°), welches mit Kupferchlorür Diacetylenkupfer regenerirt, und sich leicht beim Aufbewahren polymerisirt zu einer braunen, beim Erhitzen explodirenden Masse.

Tetraacetylendicarbonsäure, $COOH - C \equiv C - C \equiv C - C \equiv C - C \equiv C - COOH$, wird erhalten durch Oxydation der Kupferverbindung der Diacetylenmonocarbonsäure, bildet äusserst leicht verkohlende Nädelchen und liefert mit Natriumamalgam Sebacinsäure. —

III. Kohlenwasserstoffe mit ringförmigen Kohlenstoffketten.

A) Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n}, isomer mit den Alkylenen, sind nur wenige bekannt. Es gehören hierher:

Trimethylen, $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ \diagdown \; \diagup \\ CH_2 \end{matrix}$, Tetramethylen, $\begin{matrix} CH_2-CH_2 \\ | \quad\;\; | \\ CH_2-CH_2 \end{matrix}$, Hexamethylen oder Hexahydrobenzol, alle diese bereits an anderen Orten behandelt. (Vergleiche übrigens anschliessend unter »Petroleum«.)

B) Wasserstoffärmere Kohlenwasserstoffe, zugleich Doppelbindungen enthaltend.

Die wichtigste und zahlreichste Gruppe derselben, die Stammsubstanzen der aromatischen Verbindungen, sind die

Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n-6}: Aromatische oder Benzolkohlenwasserstoffe. (Bezüglich ihrer Constitution und Isomerie vergl. Art. »Aromatische Verbindungen« und »Benzol«.) Dieselben sind hauptsächlich im Steinkohlentheer enthalten und lassen sich aus diesem durch fractionirte Destillation mehr oder minder vollkommen trennen. Sie werden vom Benzol, C_6H_6, durch Eintritt von Alkoholradikalen (Seitenketten) für Wasserstoff an den Benzolkern abgeleitet und entstehen dem entsprechend synthetisch:

1. nach Fittig durch Behandlung des Gemenges von Halogenbenzol und Halogenalkyl mit Natrium (58), z. B.

$$C_6H_5 \cdot X + C_nH_{2n+1}X + Na_2 = 2NaX + C_6H_5 \cdot C_nH_{2n+1}.$$

2. nach Friedel und Crafts (59a) durch Behandlung von Benzolen mit Alkylhaloiden und Aluminiumchlorid, z. B.

$$C_6H_5 \cdot H = C_nH_{2n+1} \cdot Cl = HCl + C_6H_5 \cdot C_nH_{2n+1}.$$

b) durch Einleiten von Aethylen etc. in Benzolkohlenwasserstoffe bei Gegenwart von Aluminiumchlorid, z. B.

$$C_6H_5 \cdot H + C_nH_{2n} = C_6H_5 \cdot C_nH_{2n+1}.$$

Ferner bilden sie sich aus den Carbonsäuren durch Destillation mit Kalk sowie ähnlich aus den Sulfosäuren (61) durch überhitzten Wasserdampf, ferner aus vielen sauerstoffhaltigen aromatischen Verbindungen, z. B. Phenolen, Ketonen, Chinonen durch Destillation über Zinkstaub und aus den Aminen durch Ueberführung in Diazoverbindungen und Kochen derselben mit Alkohol oder kürzer direkt durch Kochen mit Amyl- oder Aethylnitrit, z. B.

a) $C_6H_5NH_2 + HNO_2 + C_2H_5OH = C_6H_5N_2OH + C_2H_5OH + H_2O = C_6H_6 + C_2H_4O + 2H_2O$.

b) $C_6H_5NH_2 + C_2H_5ONO = C_6H_6 + N_2 + H_2O + C_2H_4O$.

Schliesslich entstehen viele Benzolkohlenwasserstoffe aus den wasserstoff-

ärmeren Kohlenwasserstoffen der Fettreihe beim Durchleiten durch glühende Röhren, sowie aus gewissen ungesättigten Kohlenwasserstoffen (Acetylenen) durch Polymerisation.

Von ähnlichen physikalischen Eigenschaften wie die Kohlenwasserstoffe überhaupt, charakterisiren sie sich speciell durch höheres specifisches Gewicht und stärkeres Lichtbrechungsvermögen.

Chemisch sehr reactionsfähig, vermögen sie einmal in Folge ihrer Doppelbindungen Additionsprodukte zu liefern, so direkt mit 2, 4 und 6 Atomen Chlor oder Brom und ähnlich beim Erhitzen mit Jodwasserstoff mit sechs Atomen Wasserstoff (vergleiche »Naphtene«); sodann bilden sie, und zwar viel leichter, Substitutionsprodukte, meist durch Vertretung von Wasserstoffatomen des Benzolkernes, seltener solcher der Seitenketten; so wirken Halogene in der Kälte in ersterem, in der Hitze vorwiegend in letzterem Sinne ein. Salpetersäure nitrirt, d. h. führt in Nitrokörper über, Schwefelsäure giebt Sulfosäuren (vergl. »Benzol«). Durch Oxydationsmittel werden die Seitenketten meist in Carboxyle verwandelt, es werden also Carbonsäuren gebildet; von mehreren verschiedenen Seitenketten wird dabei meist die längste zuerst angegriffen. —

Wie das Benzol, C_6H_6, selbst, so sind Toluol, C_7H_8, die Xylole und das Aethylbenzol, C_8H_{10}, die Kohlenwasserstoffe C_9H_{12}, allgemein als Cumole, die der Formel $C_{10}H_{14}$ als Cymole bezeichnet, bereits in besonderen Artikeln behandelt. Es folgen auf letztere die

Kohlenwasserstoffe $C_{11}H_{16}$.

1. Amylbenzole, $C_6H_5 \cdot C_5H_{11}$. a) Normales Amylbenzol, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_4 - CH_3$ (62), findet sich unter den Einwirkungsprodukten von Jod auf Campher und wird nach FITTIG aus n-Amylbromid erhalten; flüssig, Siedepunkt 200—201·5. Durch Oxydation entsteht Benzoësäure.

Brom bildet öliges n-Bromamylbenzol, $C_6H_5 \cdot C_5H_{10}Br$, welches bei der Destillation in Amenylbenzol und Bromwasserstoff zerfällt.

Ersteres addirt leicht Brom zu Dibromamylbenzol, $C_6H_5 - CHBr \cdot - CHBr \cdot C_3H_7$, F.-P. 53—54°.

b) Isoamylbenzol, $C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CH(CH_3)_2$ (63), nach den allgemeinen Synthesen (1 und 2) dargestellt, dem normalen Amylbenzol sehr ähnlich (62), siedet bei 193°.

Es bildet analog wie jenes, Dibromisoamylbenzol, $C_6H_5 - CHBr - CHBr - CH(CH_3)_2$, weisse, seideglänzende Nadeln, F.-P. 128—129°. Schwefelsäure führt zur Isoamylbenzolsulfosäure, $C_6H_4(SO_3H) \cdot C_5H_{11}$, einer strahligen, zerfliesslichen Masse, Salpetersäure zu einem flüssigen Nitroisoamylbenzol, $C_6H_4(NO_2) \cdot C_5H_{11}$, welches zu Amidoisoamylbenzol, $C_6H_4(NH_2) \cdot C_5H_{11}$, reducirt werden kann.

2. Diäthyltoluol, $C_6H_5 \cdot CH(C^2H_5)_2$ (64), aus Benzalchlorid und Zinkäthyl erhalten, ist eine farblose Flüssigkeit vom Siedep. 178°.

Bromdiäthyltoluol, $C_6H_4CH(C_2H_5) \cdot CHBr \cdot CH_3$ (?), bildet ein gelbes, die Augen heftig angreifendes Oel vom Siedep. 77—80° unter 40 Millim. Druck, welches durch alkoholisches Kali in Amenyl- und Diamenylbenzol verwandelt wird. Die Sulfosäure, $C_6H_4(SO_3H) \cdot CH(C_2H_5)_2$, und ein Tribromderivat, $C_6H_2Br_3 \cdot CH(C_2H_5)_2$, sind ebenfalls bekannt.

3. α-Dimethylpropylbenzol, $C_6H_5 - C(CH_3)_2 - C_2H_5$ (Dimethyläthylphenylmethan), durch Behandlung von Dimethyläthylcarbinolchlorid mit Benzol und Aluminiumchlorid (65) dargestellt, ist flüssig, Siedep. 185—190° und giebt mit Brom öliges Brom α-dimethylpropylbenzol, $C_6H_5 \cdot C_5H_{10}Br$.

4. Isobutyltoluol, $C_6H_4(CH_3)(C_4H_9)$, existirt in den drei möglichen Isomeren.

o-Isobutyltoluol ist wahrscheinlich das Einwirkungsprodukt von Chlorzink auf Isobutylalkohol und Benzol (66); flüssig, Siedep. 190—195°.

m-Isobutyltoluol, nach FRIEDEL und CRAFTS mittelst Isobutylbromid gewonnen (67), ist als solches durch seine Bildung aus dem betreffenden Isobutyltoluidin ($CH_3 : NH_2 : C_4H_9 = 1:2:3$) erkannt worden (68), wird auch aus der Sulfosäure, $C_6H_3(SO_3H)(C_4H_9)(CH_3)$, gewonnen und siedet bei 186—188°. Durch Oxydation entsteht Isophtalsäure.

p-Isobutyltoluol, neben der Meta-Verbindung ein Bestandtheil der Harzessenz (69), wird ebenfalls aus der Sulfosäure gewonnen, siedet bei 176—178° und liefert bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure p-Toluylsäure; löst sicb in rauchender Schwefelsäure zur Sulfosäure, deren Amid, $C_6H_3(SO_2 \cdot NH_2)(C_4H_9)(CH_3)$, den Schmp. 133° besitzt. p-Isobutyljodtoluol, $C_6H_3J(C_4H_9)(CH_3)$, entsteht aus dem p-Isobutylorthotoluidin durch Eintausch des Amids gegen Jod (70). F.-P. 34—35°, Siedep. 264—265°. —

5. Aethylpropylbenzol, $C_6H_4(C_2H_5)(C_3H_7)$; ist nur als Meta-Verbindung bekannt, entsteht bei der Zersetzung von Campher durch schmelzendes Chlorzink, kann auch aus der Harzessenz gewonnen werden (71) und siedet bei 193—195°. Mit conc. Salpetersäure entsteht bei 80° Isophtalsäure. Die Sulfosäure, $C_6H_3(SO_3H)(C_2H_5)(C_3H_7)$, bildet ein schön krystallisirendes Bariumsalz, $(C_{11}H_{15}SO_3)_2Ba + H_2O$.

6. Symmetrisches Methyldiäthylbenzol, $CH_3 \cdot C_6H_3(C_2H_5)_2$ (72), Siedep. 198—200° und

7. Symmetrisches Dimethylpropylbenzol, $C_3H_7 \cdot C_6H_3(CH_3)_2$, Siedepunkt 206—210° (73), entstehen aus Methyläthyl- resp. Methylpropylketon durch Condensation mit Schwefelsäure. Ersteres liefert durch gelinde Oxydation Uvitinsäure, letzteres Mesitylensäure.

8. Laurol (74), eines der Produkte der Einwirkung von schmelzendem Chlorzink auf Campher, ist ebenfalls ein Dimethylpropylbenzol, jedoch von unbekannter Constitution.

Brom giebt leicht Tribromlaurol, $C_{11}H_{13}Br_3$, vom F.-P. 125°, welches gegenüber alkoholischem Kali beständig ist, Salpeter-Schwefelsäure erzeugt Trinitrolanrol, $C_{11}H_{13}(NO_2)_3$, F.-P. 84°, verdünnte Salpetersäure hingegen sogen. Lauroxylylsäure, $C_9H_{10}O_2$, vom F.-P. 155°. Nach REUTER existiren zwei mittelst der Sulfosäuren zu trennende, isomere Laurole (75).

8. Pentametbylbenzol, $C_6H(CH_3)_5$, entsteht in geringer Menge beim Erhitzen von Methylalkohol oder Aceton mit Chlorzink (76), wird nach FRIEDEL und CRAFTS gewonnen (77), ist fest, schmilzt bei 53° und siedet bei 230°.

Dureh mehrmonatliche Einwirkung von Permanganat entsteht Benzolpentacarbonsäure, durch Brom Pentamethylbrombenzol, $C_6Br(CH_3)_5$, fest, vom Schmp. 160·5°; durch Schwefelsäure Pentamethylbenzolsulfosäure, $C_6(SO_3H)(CH_3)_5$, bei längerer Einwirkung derselben dagegen unter Abspaltung resp. Anlagerung von Methyl, Tetra- und Hexamethylbenzol (78). Amidopentamethylbenzol, $C_6(NH_2)(CH_3)_5$, entsteht durch Erhitzen von Cumidin mit Jodmethyl neben Kohlenwasserstoffen und anderen Basen; es bildet farblose Nadeln, schmilzt bei 151—152°, siedet bei 277—278° und giebt ein charakteristisches Platinsalz (79).

Kohlenwaserstoffe, $C_{12}H_{18}$.

Normal-Hexylbenzol ist nicht bekannt, wohl aber

1. Isohexylbenzol, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_2 \cdot CH(CH_3)_2$ (80). Es siedet bei 212—213° unter 733 Millim. Druck und liefert mit Brom analog wie Isoamylbenzol sofort unter Zersetzung des Bromisohexylbenzols Phenylhexylen, $C_6H_5 \cdot C_6H_{11}$, resp. dessen Dibromid, welches als Dibromisohexylbenzol, $C_6H_5 \cdot C_6H_{11}Br_2$, aufzufassen ist; farblose Krystalle, F.-P. 79—80°. —

Von den Amyltoluolen sind nur

2. Drei Isoamyltoluole, $C_6H_4(CH_3)(C_5H_{11})$, bekannt;

a) o-Isoamyltoluol, aus Isoamylchlorid und Toluol durch Zinkstaub gewonnen, siedet bei 202—205°, liefert ein öliges Brom-o-isoamyltoluol, $C_{12}H_{17}Br$, und wird bei der Oxydation vollständig verbrannt (81).

b) m-Isoamyltoluol, dargestellt aus aktivem und inaktivem Amylchlorid und Toluol mit Aluminiumchlorid (82), ist flüssig, siedet bei 207—209° und liefert mit Permanganat Isophtalsäure.

Am besten bekannt ist

c) p-Isoamyltoluol; nach FITTIG aus Bromtoluol und Isoamyljodid gewonnen (83), ist eine angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 213°.

Durch sorgfältige Nitrirung entsteht neben anderen Produkten Dinitro-p-isoamyltoluol, $C_{12}H_{16}(NO_2)_2$, als gelbes, nicht flüchtiges Oel, durch rauchende Schwefelsäure p-Amyltoluolsulfosäure, $C_6H_3(SO_3H)(CH_3)(C_5H_{11})$, durch Oxydation mit Chromsäure Terephtalsäure. —

3. Dipropylbenzole, $C_6H_4(C_3H_7)_2$, sind drei bekannt:

a) p-Normaldipropylbenzol, $(C_3H_7)\cdot C_6H_4\cdot(C_3H_7)$, nach FITTIG erhalten, siedet bei 220—222° und besitzt einen an Sassafrasöl erinnernden Geruch (84). Sulfosäure, $C_6H_3(SO_3H)(C_3H_7)_2$, F.-P. 62°. Rauchende Salpetersäure erzeugt Dinitro-p-dipropylbenzol, $(C_3H_7)_2C_6H_2(NO_2)_2$ (grosse Tafeln, F.-P. 65°), verdünnte Salpetersäure hingegen -p-Propylbenzoësäure.

b) p-Normalpropyl-isopropylbenzol, $C_3H_7\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$, aus p-Cumylchlorür mit Zinkäthyl erhalten, siedet bei 211—213° (85), giebt mit concentrirter Salpetersäure einen Nitrokörper, mit verdünnter hingegen p-Propylbenzoësäure und Homoterephtalsäure, $C_6H_4\begin{matrix}\diagup COOH \\ \diagdown CH_2-COOH\end{matrix}$.

c) p-Diisopropylbenzol, $(CH_3)_2CH\cdot C_6H_4\cdot CH(CH_3)_2$, wird erhalten nach FRIEDEL und CRAFTS auch bei Anwendung von normalem Propylchlorid, Siedep. 202—206° (86).

4. Symmetrisches Triäthylbenzol, $C_6H_3(C_2H_5)_3$, ist unter den Einwirkungsprodukten von Schwefelsäure auf ein Gemisch von Aceton und Methyläthylketon enthalten (87) und entsteht auch, wenn man Aethylen in ein Gemisch von Benzol und Aluminiumchlorid leitet (88). Siedep. 214—220°. Chromsäure oxydirt zu Trimesinsäure. Triäthylchlorbenzol, $C_6H_2Cl(C_2H_5)_3$, Siedep. 248 bis 252°, Triäthyldichlorbenzol, $C_6H_8Cl_2(C_2H_5)_3$, Siedep. 270—276 und endlich Triäthyltrichlorbenzol, $C_6Cl_3(C_2H_5)_3$, ebenfalls flüssig, Siedep. 291°, entstehen ähnlich wie der Kohlenwasserstoff selbst aus den entsprechenden Chlorbenzolen (89).

5. Methyläthylpropylbenzol, $C_6H_2(CH_3)(C_2H_5)(C_3H_7)$, (Aethylcymol), erhalten aus Campher durch Behandlung mit Fluorboräthylen (90), siedet bei 185—190° und riecht campherartig. —

6. Dimethyldiäthylbenzol, $C_6H_2(CH_3)_2(C_2H_5)_2$ (91), entsteht neben Dimethyläthylbenzol und Dimethyltetraäthylbenzol bei der Behandlung von m-Xylol mit Aethylbromid und Aluminiumchlorid im Autoklaven.

7. Hexamethylbenzol (Melliten) $C_6(CH_3)_6$; nach FRIEDEL und CRAFTS aus Benzol und seinen methylirten Homologen (77), aus salzsaurem Xylidin durch Erhitzen mit Holzgeist und Chlorzink (92), endlich aus Crotonylen durch Polymerisation (93) und bemerkenswerther Weise auch aus Durol (94) durch Schwefelsäure erhalten, bildet weisse Krystalle vom Schmp. 163°, vom Siedep. 263—264° und giebt mit Brom sofort Hexamethylbenzolhexabromid, $C_6Br_6(CH_3)_6$,

welches aus Aethylenbromid in rhombischen Tafeln (F.-P. 227·5°) krystallisirt. Mit Permanganat entsteht Mellitsäure-Benzolhexacarbonsäure.

Kohlenwasserstoffe, $C_{13}H_{20}$.

1. Heptylbenzol, $C_6H_5 \cdot C_7H_{15}$ (95), aus Heptylidenchlorid und Benzol gewonnen, ist flüssig und siedet bei 108—110° unter 10 Millim. Druck.

2. Symmetrisches Methyldipropylbenzol, $CH_3 \cdot C_6H_3(C_3H_7)_2$, ebenfalls flüssig, siedet bei 243—248° und liefert bei der Oxydation Uvitinsäure (73). —

3. Isoamylxylol, $(CH_3)_2C_6H_3 \cdot C_5H_{11}$, siedet bei 232—233° und gleicht in Darstellung und Eigenschaften dem Amyltoluol (83). —

Kohlenwasserstoffe, $C_{14}H_{22}$.

1. Normal-Octylbenzol, $C_6H_5 \cdot (CH_2)_7 \cdot CH_3$, aus Octylbromid erhalten, ist ein Oel von süssem Geruch und Geschmack (96). Siedep. 261—263°; giebt mit Bromwasser öliges

Octylmonobrombenzol, $C_6H_4Br \cdot (CH_2)_7 \cdot CH_3$, vom Siedep. 285—290. Die Sulfosäure, $C_6H_4(SO_3H) \cdot (CH_2)_7 \cdot CH_3$, ist ein dicker, unkrystallisirbarer Syrup. Durch Chloriren bei Gegenwart von Jod entsteht Octylmonochlorbenzol, $C_6H_4Cl \cdot (CH_2)_7CH_3$, vom Siedep. 270 bis 275°, durch Behandlung mit Jod und Quecksilberoxyd leicht zersetzliches Octylmonojodbenzol, $C_6H_4J \cdot (CH_2)_7 \cdot CH_3$, F.-P. — 4° (96). Rauchende Salpetersäure erzeugt die drei isomeren Octylnitrobenzole, $C_6H_4(NO_2) \cdot (CH_2)_7CH_3$, die durch Reduction in entsprechende Amidooctylbenzole, $C_6H_4(NH_2) \cdot (CH_2)_7 \cdot CH_3$, übergehen.

2. Diisobutylbenzole, $C_6H_4(C_4H_9)_2$, sind aus Isobutylalkohol, Benzol und Chlorzink erhalten worden (97).

3. Tetraäthylbenzol, $C_6H_2(C_2H_5)_4$ (98), nach FRIEDEL und CRAFTS dargestellt, siedet bei 251° und liefert folgende Derivate:

Tetraäthylbrombenzol, $C_6HBr(C_2H_5)_4$, flüssig, Tetraäthyldibrombenzol, $C_6Br_2(C_2H_5)_4$, F.-P. 274·5; Tetraäthyldinitrobenzol, $C_6(NO_2)_2(C_2H_5)_4$ (rhombische Säulen, F.-P. 115°), und eine in seideglänzenden Blättchen krystallisirende Sulfosäure, $C_6H(SO_3H)(C_2H_5)_4$.

Von Kohlenwasserstoffen $C_{16}H_{26}$ ist nur das

1. Diisoamylbenzol, $C_5H_{11} \cdot C_6H_4 \cdot C_5H_{11}$ (99) (Siedep. 265).

Von Kohlenwasserstoffen $C_{17}H_{28}$ nur das

Hexaäthylbenzol, $C_6(C_2H_5)_6$ (100), zu erwähnen, welches aus Aethylchlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid neben niedrigeren Homologen erhalten wird, bei 126° schmilzt uud bei 305° siedet.

Einige höhere Homologe des Benzols sind von KRAFFT nach FITTIG's Synthese dargestellt worden.

n-Hexadecyl- oder Cetylbenzol, $C_6H_5 \cdot C_{16}H_{33}$, F.-P. 27°, Siedep. 230° unter 15 Millim. Druck, giebt die Sulfosäure, $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_4 \cdot SO_3H$ (101); ferner ein

Hexadecylnitrobenzol, $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$, vom F.-P. 35—36°, und ein Hexadecylamidobenzol, $C_{16}H_{33} \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$, vom F.-P. 53°.

n-Octadecylbenzol, $C_6H_5 \cdot C_{18}H_{37}$, F.-P. 36°, Siedep. 249° unter 15 Millim. Druck, giebt wie das obige eine Anzahl wohlcharakterisirter Substitutionsprodukte (101).

Ausser den bisher behandelten aromatischen Kohlenwasserstoffen der Formel C_nH_{2n-6} existiren auch hier noch zahlreiche von geringerem Wasserstoffgehalt, welche, in ähnlicher Beziehung zu diesen stehend wie die Reihen C_nH_{2n}, C_nH_{2n-2} etc., zu den Grenzkohlenwasserstoffen C_nH_{2n+2} bezeichnet werden können als

Ungesättigte Benzolkohlenwasserstoffe.

In Uebereinstimmung hiermit entstehen dieselben auch nach den oben angeführten Synthesen unter Anwendung ungesättigter Derivate, $C_nH_{2n-1}\cdot X$ u. s. w. Die Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} bilden sich speciell nach der Methode von Perkin (102): Man lagert an die Säuren der Zimmtsäuregruppe Bromwasserstoff an und kocht dann mit Sodalösung, wobei wieder Bromwasserstoff, aber zugleich auch das Carboxyl abgespalten wird, und entsprechende Kohlenwasserstoffe C_nH_{2n-8} resultiren, z. B.,

$$C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH_2 - COOH = C_6H_5\cdot CH - CH_2 + HBr + CO_2.$$

Styrol, Vinylbenzol, $C_8H_8 = C_6H_5\cdot CH = CH_2$, ist an anderer Stelle behandelt. Es folgen

Kohlenwasserstoffe, C_9H_{10}.

1. Allylbenzol, $C_6H_5\cdot CH = CH - CH_3$, aus Zimmtalkohol durch Reduction (103) aus α-Brompropylbenzol mit Kali erhalten (104), ist flüssig, siedet bei 174—175° und giebt mit Brom Allylbenzoldibromid, $C_6H_5 - CHBr - CHBr - CH_3$, seideglänzende Nadeln vom F.-P. 65—66°.

β-Nitroallylbenzol, $C_6H_5 - CH = C(NO_2) - CH_3$, Phenylnitropropylen, F.-P. 64°, (105), entsteht beim Erhitzen von Benzaldehyd mit Nitroaethan und Chlorzink in schön gelben Nadeln. Sein Dibromid, $C_6H_5 - CHBr - CBr(NO_2) - CH_3$, schmilzt bei 77—78·5°. Durch Nitrirung entstehen o- und p-Nitrophenylnitropropylen, $C_6H_4(NO_2) - CH = C(NO_2) - CH_3$, F.-P. 76—77° und 114—115°.

2. Isoallylbenzol, $C_6H_5\cdot CH_2 - CH = CH_2$, entsteht aus Benzol, Allyljodid und Zinkstaub und siedet bei 155° (106).

Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{12}$.

1. Phenylbutylen, $C_6H_5\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH = CH_2$, nach Fittig's Methode aus Allyljodid und Benzylchlorid gewonnen (107), besitzt ein Dibromid, $C_6H_5 - CH_2 - CH_2 - CHBr - CH_2Br$, und giebt mit Kaliumnitrit in Essiglösung Salpetrigsäure-Phenylbutylen. Isomer mit demselben sind:

2. Butenylbenzol (108), $C_6H_5 - CH = CH\cdot CH_2\cdot CH_3$, Siedep. 186—187°, und

3. Isobutenylbenzol (109), $C_6H_5 - CH = C\begin{smallmatrix}CH_3\\CH_3\end{smallmatrix}$, Siedep. 184—186°.

Kohlenwasserstoffe, $C_{11}H_{14}$, und höhere Homologe entstehen durch Bromiren von Amylbenzol, Isoamylbenzol und Isohexylbenzol, indem das gebildete Bromsubstitutionsprodukt leicht, schon beim Erhitzen, unter Abspaltung von Bromwasserstoff den entsprechenden ungesättigten Kohlenwasserstoff liefert (62). So sind dargestellt worden

Amenylbenzol.	Isoamenylbenzol.	Isohexenylbenzol.
$C_6H_5 - C_5H_9$, Siedep. 210—215°.	Siedep. 200—201·5°.	$C_6H_5 - C_6H_{11}$.

Durch Addition von einem Molekül Brom entstehen die 3 entsprechenden Dibromide, von den Schmelzpunkten 53—54°, 128—129° und 79—80°.

Ein Amenylbenzol aus Bromdiäthyltoluol, $C_6H_5\cdot CH\begin{smallmatrix}C_2H_5\\C_2H_3\end{smallmatrix}$ (64), siedet bei 173° und wandelt sich dabei um in Diamenylbenzol, $(C_{11}H_{14})_2$, Siedep. 208—214°.

Nach der Synthese von Perkin sind endlich erhalten worden:

p-Isopropylvinylbenzol, $C_3H_7 - C_6H_4 - CH = CH_2$, Siedep. 203—204° (102), aus Bromhydrocumenylacrylsäure;

p-Isopropyl-o-Nitrovinylbenzol, $C_3H_7\cdot C_6H_3(NO_2)\cdot CH = CH_2$, aus der entsprechenden Nitrosäure als unbeständige Flüssigkeit (102).

p-Isopropylallylbenzol, $C_3H_7-C_6H_4-CH=CH-CH_3$, aus Bromhydrocumenylcrotonsäure, Siedep. 229—230° (102) (Dibromid — $C_{12}H_{16}Br_2$. F.-P. 59°), polymerisirt sich mit Schwefelsäure.

p-Isopropylbutenylbenzol, $(C_3H_7)C_6H_4 \cdot CH:CH \cdot C_2H_5$, aus Bromhydrocumenylangelicasäure; Siedep. 242—243°.

Ausser den hier behandelten Kohlenwasserstoffen existiren ferner zahlreiche andere, noch wasserstoffärmere und zum Theil sehr wichtige Reihen; dieselben entstehen theils durch direkte oder indirekte Verbindung mehrerer Benzolkerne, z. B. Diphenyl, $C_6H_5-C_6H_5$, Triphenylmethan, $CH(C_6H_5)_3$, theils durch erneute Ringbildung an dem schon vorhandenen Benzolkern, so dass »condensirte« Benzolringe mit zwei, beiden Kernen gemeinsamen Kohlenstoffatomen entstehen. Hierher gehören die wichtigen Reihen des Naphtalins, $C_{10}H_8$, mit 2, des Anthracens und Phenanthrens, $C_{14}H_{10}$, mit 3, des Pyrens mit 4 condensirten Benzolringen u. s. w. Schliesslich gelangt man so zu immer wasserstoffärmeren und kohlenstoffreicheren Körpern von immer höherem Molekulargewicht und complicirterer Constitution.

Petroleum, Naphta (Erd-, Stein-, Mineralöl), kommt in grossen Mengen im Erdinnern vor, dem es aus natürlichen Spalten oder künstlichen Bohrungen oft mit grosser Heftigkeit entquillt. Es besteht, wie schon im Eingang erwähnt, wesentlich aus Kohlenwasserstoffen. Geringe Mengen von organischen Säuren (sogen. Petrolsäuren), Phenolen und Schwefelverbindungen finden sich in jedem, Stickstoffverbindungen in keinem Erdöl (2).

Die Entstehung des Petroleums ist, wenn auch noch nicht erwiesenermaassen, so doch sehr wahrscheinlich bedingt durch Destillation verkohlter, vegetabilischer Reste früherer Epochen unter dem im Erdinnern herrschenden hohen Drucke, da die Erdöle mit den durch Destillation von Stein- und Braunkohlen künstlich gewonnenen Theerölen wenigstens in qualitativer Zusammensetzung durchaus identisch sind.

Das rohe Petroleum ist eine schwarzbraune, äusserst übelriechende Flüssigkeit und ein unentwirrtes Gemenge zahlloser Kohlenwasserstoffe von den niedrigst bis zu den höchst molekularen. Um es in nutzbare Form zu bringen, wird es wiederholt der fractionirten Destillation und chemischen Reinigung unterworfen und so schliesslich in folgende Produkte geschieden:

Cymogen, am leichtesten flüchtig (Siedep. gegen 0°, dient zur Kälteerzeugung), Rhydolin (Siedep. gegen 18°), Petroläther (Siedep. 50—60°), Petroleumbenzin oder Neolin (Siedep. 70—90°), Ligroin (Siedep. 90—120°) und Brennpetroleum (Siedep. 150—300°). Die noch höher siedenden Antheile finden entweder als Schmieröle direkte Verwendung oder man scheidet aus ihnen durch starke Abkühlung resp. Rectification das feste, rohe Paraffin ab. Dasselbe wird durch Behandlung mit überhitztem Wasserdampf von halbfesten Bestandtheilen, dem Vaselin, getrennt und endlich zur Reinigung mit Schwefelsäure, Natronlauge, schliesslich Thierkohle behandelt. Es ist dann eine weisse, undeutlich krystallinische Masse, F.-P. 45—65°, bestehend aus einem Gemisch hochmolekularer, nicht trennbarer Homologer des Methans, und zeigt wie dieses eine grosse Indifferenz gegen chemische Einflüsse. Es wird auch durch Destillation von Braunkohlen und Torf gewonnen; die daneben auftretenden flüssigen Destillate bilden das Solaröl. Von diesen Produkten findet speciell das Brenn-

Digitized by Google

petroleum als Leuchtmaterial weitverbreitete Anwendung. Dasselbe bildet eine meist gelbliche, bläulich fluorescirende Flüssigkeit; für seine gefahrlose Verwendung muss es von den niedrig siedenden, mit Luft explosive Gemische bildenden Antheilen möglichst vollständig befreit sein. Dies wird durch die sogen. Entflammungsprobe erkannt; d. i. es wird nach den Apparaten von Ebel (3), Engler (4) und Heumann die Temperatur bestimmt, bei welcher ein Petroleum Dämpfe zu entwickeln beginnt, die mit Luft gemischt bei der Entzündung explodiren. Diese Temperatur soll im Minimum 34° C. betragen.

Die Kohlenwasserstoffe der verschiedenen Erdöle scheiden sich praktisch in 2 Klassen: die einen werden von Salpetersäure und Schwefelsäure in der Kälte nicht angegriffen, die anderen werden aufgelöst, polymerisirt oder zerstört (2).

1. Die indifferenten Kohlenwasserstoffe bilden stets den ganz überwiegenden Bestandtheil jedes Petroleums und wurden früher ausschliesslich der Reihe C_nH_{2n+2} zugezählt. In der That besteht das amerikanische Petroleum fast nur aus diesen; dagegen zeigen die Kohlenwasserstoffe des Bakuöles einen geringeren Wasserstoffgehalt (5), während der des galizischen Erdöles (6) und verschiedener deutscher Petroleumsorten (Oelheim, Tegernsee) zwischen den beiden erst erwähnten steht.

Das kaukasische Petroleum enthält neben Paraffinen und Benzolen vorwiegend Kohlenwasserstoffe der Formel C_nH_{2n}, welche, da sie mit Brom wohl Substitutions-, aber keine Additionsprodukte bilden, von Beilstein und Kurbatow (7) als hexahydrirte aromatische Kohlenwasserstoffe aufgefasst werden. Markownikow (8) will dagegen in ihnen eine eigenthümliche Körperklasse, sogen. »Naphtene« sehen, weil sie im Gegensatz zu den erwähnten Hexahydrüren, trotz identischer Siedepunkte, mit Salpetersäure nur geringe Mengen von Nitrokörpern liefern. Von diesen fraglichen Verbindungen sind folgende isolirt und näher untersucht worden.

Octonaphten, C_8H_{16}. Der Siedep. 119° ist identisch mit dem des Hexahydroisoxyls, ebenso das spec. Gew. = 0·7582 bei 17° und das Verhalten gegen Chromsäure. Mit Salpeterschwefelsäure entsteht aber nur wenig Trinitroisoxyl, Brom wirkt erst in der Wärme unter Bromwasserstoffentwicklung

Nononaphten, C_9H_{18}, Siedep. 135—136° ist vielleicht identisch mit Hexahydromesitylen, dem es in den Eigenschaften gleicht.

Dekanaphten, $C_{10}H_{20}$, Siedep. 160—162°, Hendekanaphten, $C_{11}H_{22}$, Siedep. 179 bis 181°, Dodekanaphten, $C_{12}H_{24}$, Siedep. 197°, Tetradekanaphten, $C_{14}H_{28}$, Siedepunkt 240—241°, Pendekanaphten, $C_{15}H_{30}$, Siedep. 246—248°.

2. Die in Salpetersäure und Schwefelsäure löslichen Kohlenwasserstoffe gehören grösstentheils der aromatischen Reihe C_nH_{2n-6} und wasserstoffärmeren Reihen an (1i) und enthalten fast alle aus dem Steinkohlentheer isolirte Kohlenwasserstoffe. Dagegen sind namentlich in den höher siedenden Fractionen des Erdöls auch wasserstoffreichere Körper anzutreffen, welche sich ebenso von den Naphtenen durch ihre Fähigkeit, Sulfosäuren und Nitrokörper zu bilden, als wie von den echten, ungesättigten Kohlenwasserstoffen durch ihre Beständigkeit gegenüber Brom scharf unterscheiden; sie sind nach einer experimentell gut begründeten Ansicht (2) wohl als partiell — und zwar in der Ortho-Stellung — hydrirte Benzole, Naphtaline, Phenanthrene etc. anzusehen, beispielsweise im Sinne der Formeln

$$C_6H_4{<}\begin{matrix}C_2H_2\\|\\C_2H_4\end{matrix} \qquad C_6H_4{<}\begin{matrix}C_2H_4\\|\\C_2H_4\end{matrix} \qquad C_6H_4{<}\begin{matrix}C_6H_4\\|\\C_2H_4\end{matrix}$$

Eigenthümlich den rohen Erdölen sind endlich die sogen.

Petroleumsäuren von der Formel $C_nH_{2n-2}O_2$, isomer den Säuren der Oelsäurereihe, aber gleich den Naphtenen indifferent gegenüber Brom und daher wahrscheinlich aufzufassen als Naphtencarbonsäuren (2). Dieselben gehen in die alkalischen Waschwässer der Erdöle über und werden durch Esterification gereinigt.

Säure, $C_{11}H_{20}O_2$ (2), flüssig, Siedep. 250—260°, Salze amorph. Methylester, $C_{11}H_{19}O_2CH_3$. Siedep. 236—240°.

Säure, $C_{15}H_{28}O_2$ (2), Siedep. 300—310°. Methylester, Siedep. 280—290°.

A. Hantzsch und G. Pfeiffer.

Kupfer.*) Geschichtliches. Kupfer ist neben Gold und Silber das den Menschen am frühesten bekannte Metall. Auch die Legirungen des Kupfers mit Zinn und Zink sind schon in prähistorischen Zeiten benutzt worden. In den

*) 1) C. Bischoff, Das Kupfer u. seine Legirungen. Berlin 1863. 2) Grandeau, Ann. chim. phys. (3) 67, pag. 220. 3) Dieulafait, Ann. chim. phys. (5) 18, pag. 349; 19, pag. 550. 4) Muspratt's Chemie, 4. Aufl. Bd. IV. pag. 22; Kerl, Handb. d. metallurgischen Hüttenkunde, 2. Aufl. Bd. II, pag. 324 ff.; Balling, Metallhüttenkunde, Berlin 1885, pag. 171 ff.; Technisch-chem. Jahrb. 5) Balling, Metallhüttenkunde, pag. 176. 6) Biedermann's Techn.-chem. Jahrb. Art. Kupfer. 7) D. Pat. 15562; Techn.-chem. Jahrb. 4, pag. 40; 7, pag. 35; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 43, pag. 484. 8) Compt. rend. 69, pag. 1357; Dingl. polyt. Journ. 196, pag. 132, 457; Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1870, pag. 147, 172. 9) Dingl. polyt. J. 223, pag. 381. 10) Berg- u. hüttenm. Ztg. 1881, pag. 284; 1882, pag. 8; 1883, pag. 12; 1884, pag. 59. 11) Colley, Dingl. polyt. J. 231, pag. 434. 12) Kiliani, Berg- u. hüttenm. Ztg. 44, pag. 223; Techn.-chem. Jahrb. 8, pag. 71. 13) Clément, Ann. chim. phys. (2) 27, pag. 440. 14) Péan de St. Gilles, Ann. chim. phys. (3) 42, pag. 28. 15) Stolba, Dingl. polyt. J. 190, pag. 495. 16) Millon und Commaille, Ann. chim. phys. (4) 3, pag. 283. 17) Wöhler u. Liebig, Pogg. Ann. 21, pag. 581. 18) Erdmann u. Marchand, Journ. prakt. Chem. 31, pag. 385. 19) Landolt u. Börnstein, Physikal.-chem. Tabellen, pag. 178. 20) Lockyer u. Roberts, Proceed. Roy Soc. 23, pag. 344. 21) Hampe, Berg- u. hüttenm. Ztg. 35, pag. 158; Chem. Centralbl. 5, pag. 1104. 22) Marchand u. Scherer, Journ. prakt. Chem. 97, pag. 193. 22a) Graham, Jahresber. 1866, pag. 50. 23) Maumené, Ann. chim. phys. (3) 18, pag. 311. 24) Spencer Pickering, Chem. News 47, pag. 181; Mon. scient. 1879. pag. 588. 25) L. Meyer u. Seubert, Die Atomgewichte d. Elemente. 26) Debray, Compt. rend. 43, pag. 925. 27) Calvert und Johnson, Ann. chim. phys. (3) 65, pag. 454. 28) H. Rose, Pogg. Ann. 120, pag. 2. 29) Becquerel, Ann. chim. phys. (2) 35, pag. 113. 30) Riban, Compt. rend. 93, pag. 1023, 1082. 31) Malaguti, Ann. chim. phys. (2) 54, pag. 216. 32) Sterry Hunt, Compt. rend. 69, pag. 1357. 33) Mitscherlich, Journ. pr. Ch. 19, pag. 450. 34) Millon u. Commaille, Ann. chim. phys. (4) 3, pag. 283. 35) Becquerel, Ann. chim. phys. (2) 51, pag. 101. 36) Guéroult, Compt. rend. 79, pag. 221. 37) Löw, Zeitschr. anal. Ch. 9, pag. 463. 38) Böttger, Journ. pr. Ch. 73, pag. 491. 39) Péligot, Ann. chim. phys. (3) 63, pag. 343. 40) Braun, Zeitschr. anal. Chem. 3, pag. 568. 41) Schweizer, Journ. pr. Ch. 72, pag. 109. 42) Gentele, Lehrb. d. Farbenfabrikat., pag. 201; Dingl. polyt. J. 121, pag. 363. 43) Muspratt's Chemie, 3. Aufl. IV, pag. 272. 44) Fremy, Ann. chim. phys. (3) 12, pag. 457; Pharm. Centralbl. 1845, pag. 171. 45) Kruger, Pogg. Ann. 62, pag. 445. 46) Walter Crum, Ann. 55, pag. 213. 47) Favre u. Maumené, Compt. rend. 18, pag. 658. 48) Siewert, Zeitschr. f. Chem. 2, pag. 363. 49) W. Schmidt, Journ. pr. Ch. 98, pag. 136. 50) Weltzien, Ann. 140, pag. 207. 51) W. Spring, Ber. 1883, pag. 999. 52) de Sénarmont, Ann. chim. phys. (3) 32, pag. 116. 53) Heumann, Ber. 1873, pag. 751; 1875, pag. 534. 54) Schneider, Pogg. Ann. 152, pag. 471; 154, pag. 295. 55) Wöhler, Ann. 94, pag. 245. 56) A. W. Hofmann, Ann. 115, pag. 286. 57) Debray, Compt. rend. 96, pag. 1616. 58) Döbereiner, Schweigger's Journ. prakt. Chem. 17, pag. 414. 59) Schiff, Ann. 115, pag. 68. 60) Peltzer, Ann. 128, pag. 180. 61) Parkman, Jahresb. 1861, pag. 126. 62) Pelouze, Ann. chim, phys. (3) 17, pag. 393. 63) Little, Ann. 112, pag. 211. 64) Wurtz,

ältesten Sagen der östlichen Völker finden wir Kupfer erwähnt; in Griechenland galt Kadmos als dessen Entdecker. Kupfer ist wohl das erste Metall, welches

Compt. rend. 18, pag. 102. 65) POGGENDORFF, POGG. Ann. 75, pag. 337. 66) SCHÜTZNBERGER, Bull. soc. chim. 12, pag. 122. 67) DESPRETZ, Ann. chim. phys. (3) 42, pag. 122. 68) BERZELIUS, Jahresb. 21, pag. 88. 69) SCHRÖTTER, Ann. 37, pag. 136. 70) GROVE, Philos. Mag. 19, pag. 100. 71) H. ROSE, POGG. Ann. 14, pag. 188; 24, pag. 328. 72) STE. CLAIRE-DEVILLE und CARON, Compt. rend. 45, pag. 163. 73) WINKLER, Journ. prakt. Chem. 91, pag. 193. 74) REINSCH, Journ. pr. Ch. 24, pag. 244. 75) LIPPERT, Journ. pr. Ch. 81, pag. 168. 76) KANE, POGG. Ann. 44, pag. 471. 77) HEUMANN, Ber. 1874 (7), pag. 720. 78) WÖHLER, Ann. 105, pag. 360. 79) ROSENFELD, Ber. 1879, pag. 954. 80) CARNELLEY u. WILLIAMS, Journ. chem. soc. 37, pag. 126. 81. V. MEYER u. C. MEYER, Ber. 1879, pag. 1116. 82) WINKLER, Chem. Centralbl. 5, pag. 308. 83) BERTHELOT, Ann. 98, pag. 392. 84) RIBAN, Compt. rend. 88, pag. 581. 85) MITSCHERLICH, Ann. 73, pag. 384. 86) GRAHAM, Ann. 29, pag. 31. 87) DE COPPET, Ann. chim. phys. (3) 23, pag. 366. 88) FRANZ, Journ. pr. Ch. (2) 5, pag. 274. 89) STERRY HUNT, Compt. rend. 69, pag. 1357. 90) MITSCHERLICH, Journ. prakt. Chem. 19, pag. 449. 91) CAP u. HENRY, Journ. de pharm. 23, pag. 617. 92) KANE, Ann. chim. phys. (2) 72, pag. 277. 93) DEBRAY, Bull. soc. chim. 7, pag. 104. 94) FRIEDEL, Compt. rend. 77, pag. 211. 95) REINDEL, Journ. pr. Ch. 106, pag. 378. 96) REGNAULT, Compt. rend. 59, pag. 558. 97) BERTHELOT, Ann. chim. phys. (2) 44, pag. 385. 98) VOGEL, DINGL. polyt. Journ. 136, pag. 237. 99) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 55, pag. 246. 100) DUFLOS, Ann. 39, pag. 253. 101) SOUBEIRAN, Journ. Pharm. 13, pag. 427. 102) MEUSEL, Ber. 8, pag. 123. 103) BECQUEREL, Ann. chim. phys. (2) 42, pag. 225. 104) JÖRGENSEN, Journ. pr. Ch. (2) 2, pag. 347. 105) STOLBA, Journ. pr. Ch. 102, pag. 7. 106) MARIGNAC, Ann. min. (5) 15, pag. 263. 107) WÄCHTER, Ann. 52, pag. 233. 108) SÉRULLAS, Ann. chim. phys. (2) 46, pag. 300. 109) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 55, pag. 78. 110) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 52, pag. 92. 111) MILLON, Ann. chim. phys (3) 9, pag. 400. 112) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 134, pag. 519. 113) LANGLOIS, Ann. chim. phys. (3) 34, pag. 257. 114) BENCKISER, Ann. 17, pag. 260. 115) HAMPE, Ann. 125, pag. 345. 116) VAN DER MEULEN, Ber. 1879, pag. 758. 117) TUTSCHEW, Zeitschr. Chem. 6, pag. 109. 118) BERTHIER, Ann. chim. phys. (3) 7, pag. 86. 119) BÖTTGER, Ann. 39, pag. 178. 120) ROGOICKI, Journ. prakt. Ch. 53, pag. 403. 121) PÉAN DE ST. GILLES, Ann. chim. phys. (3) 42, pag. 23. 122) SVENSON, Ber. 4, pag. 713. 123) ETARD, Compt. rend. 93, pag. 725. 124) CHEVREUL, Ann. chim. phys. (1) 83, pag. 183; GILBERT's Ann. 46, pag. 185. 125) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 67, pag. 391. 126) GEITNER, Ann. 129, pag. 350. 127) VOHL, Journ. prakt. Chem. 95, pag. 218. 128) COMMAILLE, Journ. Pharm. (4) 6, pag. 107. 129) VON HAUER, Wien. Akad. Ber. 13, pag. 443. 130) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 56, pag. 321. 131) PLINIUS, Hist. nat. lib. 34, cap. 32; in WITTSTEIN's Uebersetzung 6, pag. 93. 132) BARRUEL, Journ. Pharm. 20, pag. 13; Jahresber. 15. pag. 155. 133) MAUMENÉ, Journ. pr. Chem. 40, pag. 104; Ann. chim. phys. (3) 18, pag. 311. 134) MUSPRATT's Chemie, Bd. 4, pag. 287. 135) DINGL. polytechn. Journ. 153, pag. 43; 154, pag. 423. 136) POGGIALE, Ann. chim. (3) 8, pag. 463. 137) GERLACH, DINGL. pol. Journ. 181, pag. 129. 138) KANE, Ann. 19, pag. 1, 139) LECOQ DE BOISBOUDRAN, Compt. rend. 65, pag. 1240. 140) ROUCHER, Journ. Pharm. (3) 37, pag. 249. 141) REINDEL, Journ. pr. Chem. 100, pag. 1; 102, pag. 204. 142) STEINMANN, Ber. 15, pag. 1411. 143) PERSOZ, Ann. chim. phys. (3) 25, pag. 257. 144) KÜHN, Pharm. Centralbl. 1847, pag. 595. 145) SMITH, Jahresber. 25, pag. 280. 146) CASSELMANN, Zeitschr. anal. Chem. 4, pag. 24. 147) GRAHAM, Jahresber. 27, pag. 139. 148) BRUNNER, POGG. Ann. 15, pag. 476; 32, pag. 221. 149) VOHL, Ann. 94, pag. 57. 150) BESTE, Ann. 14, pag. 284. 151) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 91, pag. 321. 152) LEFORT, Ann. chim. phys. (3) 23, pag. 95. 153) VON HAUER, POGG. Ann. 125, pag. 638. 154) HEEREN, POGG. Ann. 7, pag. 72, 171. 156) CHANCEL u. DIACON, Compt. rend. 56, pag. 710. 157) FRIEDEL u. SARASIN, Bull soc. min. 1881, pag. 176. 158) MITSCHERLICH, POGG. Ann. 11, pag. 330. 159) MALAGUTI u. SARZEAU, Ann. chim. phys. (2) 54, pag. 216. 160) DROEGE, Ann. 101, pag. 39. 161) KNOP, Ann. 70, pag. 52. 162) GERHARDT, Journ. Pharm. (3) 12, pag. 57. 163) BECQUEREL, Compt. rend. 67, pag. 1081. 164) SCHIFF, Compt. rend. 53, pag. 410. 165) FIELD, Journ. chem. soc. 14, pag. 48 u. 71.

bergmännisch gewonnen wurde; DIODORUS schildert anschaulich die Arbeiten der Bergleute in den Erzgruben Aegyptens und Asiens, und ältesten Datums scheinen die von den Tschuden, den Ureinwohnern des nördlichen Asiens, betriebenen Kupfergruben am Altai zu sein, in welchen Werkzeuge aus Diorit und aus Kupfer gefunden worden sind (1). Zu HERODOT's Zeiten gelangte das Kupfer aus diesen Gegenden durch die Gebiete der Arimaspen, Issedonen und Massageten nach Griechenland. Früh schon wusste man, dass ein Zusatz von Zinn das Kupfer härter mache; die Kupfer-Zinn-Legirung, die Bronce, diente hauptsächlich zur Herstellung von Waffen, Werkzeugen, Schmucksachen u. s. w. In den Ueberresten der Pfahlbauten in den Alpenseen haben sich Geräthe aus Kupfer und aus Bronce vorgefunden. Das Zinn, welches nicht so häufig wie Kupfer vorkommt, bildete den Gegenstand eines lebhaften Handelsverkehrs zwischen den ältesten Völkern. Ob zur Zeit des HOMER Bronce bekannt war, ist zweifelhaft; in der Regel wird bei HOMER und HESIOD das Wort χαλκός für Kupfer zu nehmen sein. Später bedeutet χαλκός aber Bronce, und Kupfer führte den Namen χαλκὸς κύπριος, *aes cyprium*, weil es in grosser Menge auf der Insel Cypern gewonnen wurde. Daraus ist dann der Name *Cuprum* entstanden, der zuerst von SPARTIANUS um 290 n. Chr. gebraucht wird. Da die Insel Cyprus der Venus heilig war, so führte bei den Alchemisten das Kupfer auch den Namen der Venus und wurde mit dem Symbol des ebenfalls so genannten Planeten ♀ bezeichnet. Die wissen-

---

166) H. ROSE, Ann. 80, pag. 236. 167) DEBRAY, Rép. de chim. pure 1, pag. 459. 168) BECQUEREL, Compt. rend. 34, pag. 573. 169) FAVRE, Ann. chim. phys. (3) 10, pag. 116. 170) STE. CLAIRE-DEVILLE, Ann. chim. phys. (3) 33, pag. 75; Ann. 80, pag. 251. 171) H. ROSE, POGG. Ann. 12, pag. 292. 172) WURTZ, Ann. chim. phys. (3) 16, pag. 199. 173) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 68, pag. 383. 174) DEBRAY, Ann. chim. phys. (3) 61, pag. 419, 423, 443. 175) FRIEDEL n. SARASIN, Bull. soc. min. 1879, pag. 157. 176) PERSOZ, Ann. chim. phys. (3) 20, pag. 315. 177) MADDRELL, Ann. 61, pag. 62. 178) FLEITMANN, POGG. Ann. 78, pag. 242. 179) SALKOWSKI, Journ. pr. Chem. 104, pag. 129. 180) H. ROSE, Ann. 84, pag. 223. 181) PASTERNACK, Ann. 151, pag. 227. 182) KERN, Chem. News. 32, pag. 152. 183) WEYL, POGG. Ann. 123, pag. 350. 184) MALAGUTI u. SARZEAU, Ann. chim. phys. (3) 9, pag. 431. 185) BIEDERMANN's Techn. chem. Jahrb. 6, pag. 52. 186) WRIGHT, Journ. soc. chem. ind. 3, pag. 121. 187) KANE, Ann. chim. phys. (2) 72, pag. 225 u. 337. 188) PELTZER, Ann. 128, pag. 184. 189) GESCHER, Ann. 141, pag. 350; 143, pag. 175. 190) BLOXAM, Journ. chem. soc. (2) 3, pag. 94. 191) VOHL, Journ. pr. Chem. 102, pag. 32. 192) ANTHON, Repert. Pharm. 81, pag. 344. 193) RITTHAUSEN, Journ. pr. Chem. 60, pag. 370. 194) DEHÉRAIN, Compt. rend. 55, pag. 807. 195) H. ROSE, POGG. Ann. 20, pag. 150 196) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 55, pag. 246. 197) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 48, pag. 162. 198) JÖRGENSEN, Journ. pr. Chem. (2) 2, pag. 353. 199) SCHÜTTE, Journ. pr. Chem. 70, pag. 249. 200) PELTZER, Ann. 126, pag. 351. 201) MENDELEJEFF, Ber. 3, pag. 422. 202) HEEREN, POGG. Ann. 72, pag. 171. 203) SCHWEITZER, Journ. pr. Chem. 67, pag. 430. 204) ROSCOE, Ann. 121, pag. 346. 205) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 52, pag. 92. 206) PELIGOT, Compt. rend. 53, pag. 509. 207) MARIGNAC, Ann. min. (5) 12, pag. 23. 208) METZNER, Ann. 149, pag. 66. 209) SCHWARZENBERG, Ann. 65, pag. 133. 210) DAMOUR, Journ. pr. Chem. 37, pag. 485. 211) LUCKOW, Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- und Salinenwesen 17, pag. 341; 20, pag. 41. 212) WESTMORELAND, Journ. soc. chem. ind. 1886, pag. 48. 213) STEINBOCK, Zeitschr. f. d. Berg-, Hütten- u. Salinenwesen 17, pag. 345. 214) WEIL, Zeitschr. analyt. Chem. 9, pag. 297; 17, pag. 438. 215) GALETTI, Berg- u. hüttenm. Ztg. 28, pag. 362. 216) SCHWARZ, Berg- u. hüttenm. Ztg. 1869, pag. 11; GRETE, Ber. 9, pag. 921. 217) FLEITMANN, Ann. 98, pag. 141. 218) MOHR, Ann. 92, pag. 97. 219) SCHÜTZENBERGER u. RIESLER, Ber. 6, pag. 71. 220) VOLHARD, Ann. 190, pag. 251 221) HAMPE, Zeitschr anal. Chem. 13, pag. 179. 222) VON KNORRE, Ber. 20, pag. 283. 223) BACKELANDT, Bull. Acad. Belg. 10, pag. 756.

schaftliche Untersuchung des Kupfers und seiner Verbindungen beginnt erst am Anfange dieses Jahrhunderts.

Vorkommmen. Das Kupfer ist sehr verbreitet in der Natur.

Gediegen Kupfer findet sich in Sibirien, am Ural, in Australien, Chile und besonders am Lake superior in Nord-Amerika, wo schon Blöcke von 430 Tons Gewicht aufgefunden sind (Grube in Minnesota). In Peru und Chile gewinnt man einen kupferreichen Sand, *Cubarilla* oder *Cuprobarilla* genannt, der 60 bis 90% Kupfer enthält und meistens in England verarbeitet wird. Das gediegene Kupfer krystallisirt regulär, kommt aber häufig derb, blech- und drahtförmig vor. Sein Vol.-Gew. beträgt 8·3—8·9, die Härte 2·5—3; es ist kupferroth, oft gelb und braun angelaufen.

Kupferglanz, Chalkosin, Cu_2S, mit 79·7% Cu, gewöhnlich etwas Silber nnd Eisen enthaltend, kommt in Cornwall, Mansfeld, Frankenberg in Hessen, im Banat, Toskana, Chile u. s. w. meist in Begleitung anderer Kupfererze vor. Es ist ein sehr werthvolles Kupfererz; krystallisirt rhombisch, kommt gewöhnlich derb vor, Vol.-Gew. 5·5—5·8, Härte 2·5—3, schwärzlich bleigrau, oft bunt angelaufen.

Kupferkies, Chalkopyrit, $CuFeS_2$, mit 34·59% Cu, das verbreitetste Kupfererz und Hauptmaterial für die Kupfergewinnung im Mansfeld'schen, am Harz, in Freiberg, Dillenburg, in Ungarn, Schweden und Norwegen. Es krystallisirt tetragonal, kommt häufig derb, kugel-, trauben- und nierenförmig vor, messinggelb, oft bunt angelaufen; Vol.-Gew. 4·1—4·3, Härte 3·5.

Andere natürliche Schwefelverbindungen des Kupfers von geringerer Bedeutung sind das Buntkupfererz, Cu_3FeS_3 (mit 55·6% Cu) in Cornwall und Toskana, Silberkupferglanz, CuAgS, Cuban, $CuFeS_2$ und Kupferindig, CuS.

Häufig sind Antimon und Arsen enthaltende Kupfererze. Dahin gehört die Gruppe der Fahlerze von der allgemeinen Zusammensetzung, $4Cu_2(Ag_2, Fe, Zn, Pb, Hg)S, Sb(As)_2S_3$, mit 15—48% Cu und bis 30% Silber. Man unterscheidet Arsenfahlerz oder Tennantit, $Cu_8As_2S_7$, tesseral krystallisirend oder derb, schwärzlich bleigrau, vom Vol.-Gew. 4·3—4·5, Härte 4, und Antimonfahlerz oder Tetraëdrit, $4Cu_2(Ag_2, Fe, Zn)\cdot Sb_2S_7$, tesseral krystallisirend oder derb, stahlgrau. Fahlerze werden u. a. verhüttet in Freiberg, Siegen, am Harz, in Ungarn.

Bournonit oder Spiessglanzbleierz, $PbCuSbS_3$, stahlgrau, rhombisch oder derb, vom Vol.-Gew. 3·7—5·9, Härte 2·5—3, kommt am Harz, in Frankreich, England, Mexico vor.

Enargit hat die Zusammensetzung $(4CuS + Cu_2S)As_2S_5$ mit 48·6% Kupfer, findet sich massig in der Cordillere von Peru, auf Manila, in Nord-Amerika, in geringen Mengen in Tirol und Ungarn.

Oxydirte Kupfererze kommen in der Form von Rothkupfererz oder Cuprit, Cu_2O, mit 88·8% Cu, und Kupferschwärze oder Tenorit, CuO, mit 79·86% Cu vor. Jenes ist nicht selten in Spanien, Nord-Amerika, Peru, Süd-Australien (Burra-Burra-Mine) und Sibirien, regulär krystallisirend oder derb, vom Vol.-Gew. 5·7—6, Härte 3·5, dunkelroth. Das Schwarzkupfererz ist braun bis schwarz, enthält Eisenoxyd und Manganoxyd in wechselnder Menge, ziemlich selten, in grösserer Menge am Obernsee und in Süd-Australien.

Eine Anzahl von Kupfersalzen bildet wichtige Mineralien.

Malachit (μαλάχη, Malve), $CuCO_3\cdot Cu(OH)_2$, mit 71·94% Cu, krystallisirt

monoklin, kommt meistens derb, fasrig, haarförmig vor; smaragd- bis spangrün, seidenglänzend und matt, vom Vol.-Gew. 4, Härte 3·5—4; in grösseren Massen am Ural, in Süd-Australien, Süd-Amerika, Irland, in geringerer Menge als Zersetzungsprodukt von Kupferkiesen. Der Malachit wird auf Kupfer und vielfach als solcher zu Schmucksachen u. dergl. verarbeitet.

Kupferlasur, Azurit, $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, mit 55·2 Cu, monoklin und derb, Vol.-Gew. 3·5—3·8, Härte 3·5—4·25, lasurblau, kommt in Chessy bei Lyon vor, im Banat, am Altai, Ural, Harz u. s. w., dient zur Kupfergewinnung, als blaue Farbe und als Schmuckstein.

Kieselkupfer kommt in verschiedenen Silicirungsstufen vor. Kieselmalachit oder Chrysokoll, $CuSiO_3 + 2H_2O$, mit 36·7 Cu, ist gewöhnlich traubig nierenförmig, spangrün bis himmelblau, vom Vol.-Gew. 2—2·2. Ein Gemenge desselben mit Brauneisenstein ist das Kupferpecherz. Dioptas ist ein schön grünes, hexagonal krystallisirendes Kupfersilicat, $CuSiO_3 + H_2O$.

Atacamit, $(CuO)_3 \cdot CuCl_2 + 3H_2O$, krystallisirt rhombisch, ist grün und durchscheinend, vom Vol.-Gew. 4—4·3 und Härte 3—3·5; kommt in Chile und Bolivia in grosser Menge vor, findet sich auch in Nassau und im Erzgebirge.

Kupferphosphate kommen in mehreren Formen vor. Der Libethenit, $Cu_3(PO_4)_2 \cdot Cu(OH)_2$, grün, Vol.-Gew. 3·6—3·8, Härte 4, findet sich am Ural, sowie an der Lahn; ferner das Phosphatkupfererz, $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$, der Tagilith, Dihydrit u. a.

Kupferarsenate kommen natürlich vor als Olivenit, $4CuO \cdot 2AsO_5 + H_2O$, grün, Vol.-Gew. 4·1—4·4, Härte 3, Krystallform rhombisch oder monoklin; Euchroit, $4CuO \cdot As_2O_5 + 7H_2O$, grün, Vol.-Gew. 3·4, Härte 3·5—4, rhombisch.

Kupfervitriol, $CuSO_4 + 5H_2O$, blau, Vol.-Gew. 2·5, Krystallform triklin, kommt von Süd-Amerika und Mexiko aus nach englischen Kupferhütten, bildet sich aus Schwefelkupfer und macht den wesentlichen Bestandtheil der sogen. Cementwasser der Kupfergruben aus.

Von Bedeutung für die Metallurgie des Kupfers sind wesentlich die Schwefelverbindungen und Oxyde des Kupfers.

Man hat in verschiedenen Mineralquellen und den okrigen Absätzen aus denselben, z. B. Teplitz, Wiesbaden, Château-Thierry, Kupfer nachgewiesen. Grandeau hat es in der Asche verschiedener Pflanzen, besonders des Tabaks und der Zuckerrübe aufgefunden (2). Dieulafait (3) hat neuerdings die Anwesenheit des Kupfers in allen primären Felsarten und den aus diesen direkt entstandenen Sedimentärschichten festgestellt. Ebenso ist es in den Pflanzen, die auf dem Verwitterungsboden dieser Gesteine wachsen, nachzuweisen. Im Meerwasser kann man es direkt nicht erkennen, wohl aber in den Mutterlaugen von der Meerwasserverarbeitung der Marais salants.

Metallurgische Gewinnung des Kupfers (4).

Man stellt das Kupfer im Grossen sowohl auf trockenem als auch auf nassem Wege dar. Die reicheren Erze werden in Schachtöfen oder Flammöfen auf feurig flüssigem Wege verhüttet. Aermere Erze, ferner gold- und silberhaltige Hüttenprodukte und Cementwasser werden auf nassem Wege zu Gute gebracht.

A. Kupfergewinnung in Schachtöfen (deutscher oder continentaler Kupferprocess).

Nach diesem Verfahren werden besonders Schwefelkupfer führende Erze verarbeitet. Dieselben werden zunächst geröstet. Das Röstprodukt kann aber keineswegs unmittelbar zur

Darstellung des Kupfers dienen, weil die Röstung nicht vollständig ist und einige metallische Beimengungen sich nicht mit einem Male, sondern nur mittelst verschiedener Zwischenoperationen entfernen lassen. Durch das Rösten werden flüchtige Bestandtheile (Antimon, Arsen, Bitumen u. s. w.) entfernt und besonders die fremden Schwefelmetalle unter Entwickelung von schwefliger Säure und Verflüchtigung von Schwefel in Oxyde übergeführt. Es soll aber stets soviel Schwefel zurückbleiben, dass das vorhandene Kupfer mit demselben Kupfersulfür bilden kann. Bei dem darauf folgenden Schmelzen verschlacken die Oxyde mit der Gangart, während das Kupfersulfür nicht in die Schlacke übergeht.

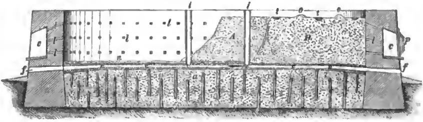
Der Röstprocess wird entweder in freien Haufen, oder in Stadeln, oder in Schacht- oder Flammöfen ausgeführt.

Dem Rösten in Haufen werden besonders arme, aber schwefelreiche Erze in gröberen Stücken unterworfen. Im Mansfeld'schen, wo der dort unter dem Zechstein vorkommende Kupferschiefer schon seit Jahrhunderten verarbeitet wird (LUTHER's Vater arbeitete als Bergmann in den Gruben bei Eisleben), wird das Erz besonders zum Zweck, das vorhandene Bitumen zu entfernen, in freien Haufen geröstet. Man bringt auf die gestampfte Röstsohle von 6 bis 9 Meter Breite und 15·5 bis 31 Meter Länge eine Lage Schiefer, bildet längs deren Seiten einen Kranz von Holzbündeln (Wasen), legt nach der Mitte zu auch Reihen von Wasen und bringt darauf eine etwa 2 Meter hohe Schicht Schiefer. Das Holz wird an den Seiten und Ecken entzündet, und der Haufen brennt 10 bis 20 Wochen. Neuerdings werden mehr Röstöfen angewendet, denn beim Haufenrösten verliert man den Schwefel in Form von schwefliger Säure, die ausserdem die Vegetation in der Umgebung der Hütte im höchsten Grade schädigt.

Eine Modification des Verfahrens ist das sogen. Kernrösten. Der Process wird so geführt, dass die Oberfläche der Stücke in Oxyde und Sulfate besonders des Eisens übergeht. Sollte sich auch Kupferoxyd gebildet haben, so wird dieses durch die aus dem Inneren des Haufens kommenden Schwefeldämpfe wieder geschwefelt. Das leicht flüssige Schwefelkupfer schmilzt und vereinigt sich mit dem noch unzersetzten Schwefelkupfer des Kerns. Indem die Luft durch die poröse Hülle von Eisenoxyd dringt, findet dieser Vorgang wiederholt statt, so lange als sich noch Schwefeldämpfe entwickeln. Dann wird die Röstung unterbrochen. Man scheidet Kern und Rinde von einander, laugt aus letzterer die Sulfate aus, in deren Lösung man Kupfer durch Eisen ausfällen kann, und verschmilzt den kupferreichen Kern.

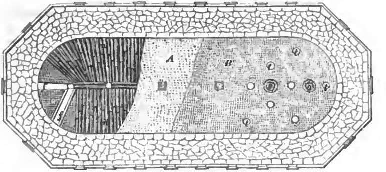
Das Rösten in Stadeln gestattet eine bessere Regulirung des Luftzutritts, Ersparniss an Brennmaterial und Gewinnung von Schwefel. Die steirischen Röststadeln, die z. B. zu Agordo im Venetianischen zur Anwendung kommen, sind dort 17 Meter lang, 4·3 Meter breit und 2·5 Meter hoch. Sie haben 1·6 Meter starke Wände, in welchen sich die zur Auffangung des Schwefels dienenden Kammern *c* befinden. Aus dem Innern des Röststadels führen zu jeder Kammer 12 Canäle *l*. Die Sohle *a* ist aus ausgelaugten Rinden von der Kernröstung, die mit Holzstücken durchsetzt sind, hergestellt. *f* sind Kühlkanäle in dem Ofengemäuer, welche mit Steinplatten überdeckt sind, *p* die Thüren zu den Schwefelkammern. Auf die Steinplatten wird zunächst ein Rost von Torfklein und Holzabfällen gelegt; auf diesen werden die Holzplatten *i* aufgestellt, welche nach dem Ausbrennen durch Deckmaterial *o* verstürzt werden. *t* sind Schwefelgruben in der Decke. Der Theil *A* bedeutet rohen, *B* in Röstung begriffenen Kies, *C* die Rostsohle (5) (Fig. 195 u. 196).

Das Rösten der Kiese in Oefen geschieht häufig in Schwefelsäurefabriken, wo das Röst-



(Ch. 195.)

produkt, die schweflige Säure, in Schwefelsäure übergeführt wird. Die dazu gebräuchlichen



(Ch. 196.)

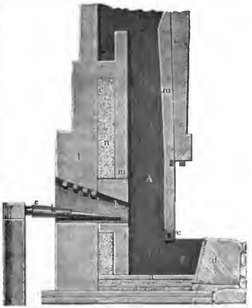
Schachtöfen, Kilns, Schüttöfen, Platten- nnd Etagenöfen werden in dem Artikel Schwefelsäure beschrieben.

Flammöfen werden zum Rösten nur da gebraucht, wo die schweflige Säure nicht weiter benutzt wird, sondern mit den Flammengasen durch den Kamin abziehen darf, und wenn das Röstgut in Schliechform vorhanden ist und namentlich bei einem Arsen- oder Antimongehalt vollständig abgeröstet werden soll. Ferner werden Flammöfen für die chlorirende Röstung, einer vorbereitenden Operation für den nassen Process, angewendet. Die neueren Oefen dieser Art sind solche mit rotirendem Herd, welcher tellerförmig ist oder einen Cylinder bildet.

Das geröstete Erz ist gewöhnlich ein Gemenge von Oxyden, schwefelsauren, auch wohl antimon- und arsensauren Salzen und Schwefelmetallen, besonders Kupfersulfür Cu_2S.

Es folgt nun das Rohschmelzen. Dadurch werden die fremden Oxyde verschlackt, und das Knpfer wird in einem »Lech« oder »Stein« concentrirt. Das Röstprodukt muss in geeigneter Weise gattirt werden. Besonders muss für die basischen Oxyde eine hinreichende Menge Kieselsäure vorhanden sein. Diese setzt man in Form von Quarz, Sand, natürlichen oder künstlichen Silicaten (Thon, saure Silicatschlacken) zu. Es kann aber bei quarzreichen Erzen auch vorkommen, dass man basische Zuschläge machen muss. Als solche benutzt man zweckmässig eisenreiche, basische Schlacken.

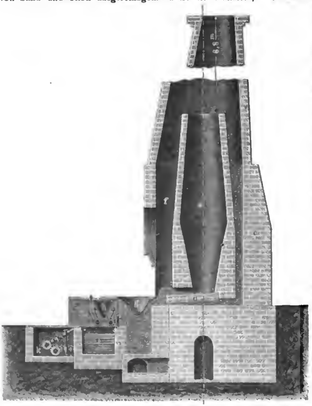
Das Schmelzen wird in Schachtöfen vorgenommen. Diese sind von sehr verschiedener Construction. Bei stark eisenhaltiger Beschickung müssen sie niedrig sein, und man muss nur geringe Windpressung anwenden, um Eisenausscheidungen zu vermeiden. Der schwedische Sumpf- oder Suluofen (daher auch die Bezeichnung Suluschmelzen; Sulu bedeutet im Schwedischen durch Hitze zusammengesintertes Erz), ist ein etwa 10 Meter hoher Schachtofen, der besonders für eisenreiche Erze geeiguet ist. In solchen wird Eisenoxyd leicht zu Eisen reducirt, welches, wenn der Ofengang nicht stocken soll, von Zeit zu Zeit aus dem Herd geschafft werden



(Ch. 197.)

Digitized by Google

muss. Deshalb ist die vordere Seite des Ofens, die Ofenbrust, offen. In Fahlun und Atvidaberg ist der Ofenschacht *A* mit feuerfestem Talkschiefer ausgekleidet, aus welchem Material auch die Ofensohle *a* besteht. Die Formen *b* bestehen aus dicken Eisenplatten; die kupfernen Düsen sind mittelst eines Lederschlauches *h* mit dem Windrohr verbunden. Das Trageisen *c* trägt die leicht auswechselbare Ofenbrust. Der Herd *f* tritt weit vor die Ofenbrust vor und ist mit einem Futter von Sand und Thon ausgeschlagen. *d* ist der Wallstein, *l* ist das Rauhgemäuer, *m* der Kernschacht, *n* die Füllung (Fig. 197, v. S.)



(Ch. 198.)

Der Mansfelder Ofen ist in Fig. 198 dargestellt. Der Ofenschacht *a* ist von dem Schornstein *f* umgeben; *g* ist einer der beiden Herdtiegel, in den das Schmelzprodukt abfliesst, während die oben schwimmende Schlacke in den Wagen *h* überläuft. Durch eine Stichöffnung lässt man den Rohstein aus *g* in den Wasserbehälter *i* fliessen, so dass er hier granulirt wird.

Der durch das Rohschmelzen erhaltene Rohstein oder Rohlech wird einer zweiten Röstung in Haufen oder Röstöfen unterworfen. Auch hierbei darf der Schwefel nicht völlig entfernt werden; vielmehr muss alles Kupfer und noch etwas Eisen an Schwefel gebunden sein. Durch das Concentrationsschmelzen, unter Zusatz saurer Schlacken, wird der Stein an Kupfer angereichert, während das Eisenoxyd zum grössten Theil in die Schlacke übergeht. Bei unreinen Erzen, namentlich arsen- und antimonhaltigen, müssen diese Operationen ein- oder mehrere Male wiederholt werden, indem immer nur schwach geröstet wird. Je reiner der Rohstein ist, um so stärker kann er geröstet werden. Bei Verarbeitung sehr reiner Erze wird derselbe gleich todt geröstet (in Fahlun z. B.) und auf Schwarzkupfer verschmolzen. Wenn der unreine Röststein zu stark geröstet worden ist, so scheidet sich beim Schmelzen desselben stets ein eisenhaltiges, unreines Kupfer aus (Hartwerk) Dies geschieht bisweilen absichtlich, wenn das letztere fremde Beimengungen zurückhalten soll. In Oker z. B. befindet sich in diesem Abfallkupfer vollständig der geringe Goldgehalt der Erze; dasselbe wird desshalb Königskupfer genannt.

Eine zweite Concentrationsschmelze nennt man Spuren und den dabei erfolgenden Stein Spurstein. Derselbe enthält häufig schon haarförmige Ausscheidungen von metallischem Kupfer.

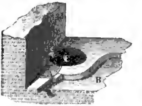
Schwarzkupferschmelzen. Der Concentrations-, bezw. Spurstein wird wiederum geröstet, und zwar möglichst stark, um nur Metalloxyde, wesentlich Kupferoxyd mit etwas Eisenoxyd und -oxydul zu erhalten. Das Röstprodukt ist dunkelroth bis schwarzbraun, wenn der Stein in Haufen geröstet wurde, schwarz, wenn der Stein in Pulverform in einem Fortschaufelungs-

ofen geröstet wurde. Ein vollständiges Todtrösten, d. h. das Entfernen des gesammten Schwefels ist nicht zu erzielen; es bleiben immer geringe Mengen von Sulfaten zurück. Beim darauf folgenden reducirenden Schmelzen werden nun die Oxyde, mit Ausnahme des Kupferoxydes, verschlackt. Das Sulfat wird zu Sulfid reducirt, und man erhält infolge dessen immer einen Lech, der sehr kupferreich, fast reines Kupfersulfür ist. Da derselbe sich in dünnen Scheiben abheben lässt, wird er Dünnlech genannt. Das Schwarzkupferschmelzen wird in Halbhochöfen, Krummöfen, bei hoher Temperatur ausgeführt. Das Eisenoxyd soll nur zu Oxydul reducirt werden, zu dessen Verschlackung saure Zuschläge vorhanden sein müssen. Das im Spurtiegel angesammelte Schwarzkupfer wird, nachdem die Schlacke abgeflossen und der Dünnlech abgehoben ist, abgestochen und auf Garkupfer verarbeitet.

Das Saigern. Wenn das Schwarzkupfer soviel Silber enthält, dass dessen Gewinnung lohnend ist, so wird dasselbe mit Blei zusammengeschmolzen. Das Blei legirt sich mit dem Silber, und die leicht schmelzbare Blei-Silberlegirung kann von dem schwer schmelzbaren, bleihaltigen Kupfer abfliessen, absaigern. Man kann aber auch die Entsilberung in einem anderen Stadium des Kupfergewinnungsprocesses vornehmen. So ist es sehr zweckmässig, dem Kupferstein durch Amalgation das Silber zu entziehen. Das Nähere s. im Art. Silber.

Das Garmachen und Spleissen. Man unterwirft das Schwarzkupfer einem oxydirenden Schmelzen, wobei die fremden, leichter oxydirbaren Metalle in die Schlacke übergehen, während reines Kupfer zurückbleibt. Diese Operation wird entweder im kleinen Garherd unter Anwendung von Holzkohle, oder im grossen Garherd (Spleissofen) mit mineralischer Kohle ausgeführt. Dabei nimmt auch das Kupfer etwas Sauerstoff auf, sodass man ein oxydulhaltiges, brüchiges, »übergares« Metall erhält, welches durch eine nachfolgende Operation wieder von dem Sauerstoffgehalt befreit, geschmeidig, »hammergar« gemacht werden muss.

Das Garmachen im kleinen Herd wird nur für reinere, wesentlich nur Eisen enthaltende Rohkupfersorten ausgeführt. Der kleine Kupfergarherd (Fig. 199 und 200) wird aus Thon hergestellt, welchen man in die Herdgrube einstampft. Dann wird der Herd geglättet, ausgetrocknet und vorgewärmt. Die nicht ganz halbkugelförmige Vertiefung *C* etwa ist 30 Centim. tief und



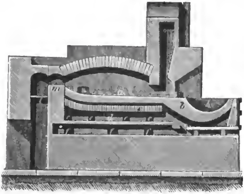
(Ch. 199)

(Ch. 200.)

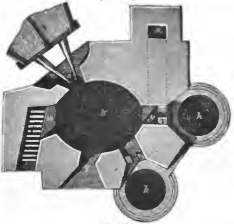
hat einen Durchmesser von 60 Centim. Das Schwarzkupfer wird zweckmässig direct aus dem Krummofen in den Herd abgestochen und hier unter einer Kohlendecke geschmolzen. Die Gebläseluft wirkt auf die Oberfläche des Metalls, wobei schweflige Säure und event. Antimonrauch entweichen. Die Oxyde der leichter oxydirbaren Metalle, zum Schluss auch Kupferoxydul, verbinden sich theils mit der Kieselsäure des Herdes und fliessen als Schlacke durch den Canal *ii* ab, ziehen sich theils in den Herd ein und werden theils als Gekrätz von der Oberfläche des Kupfers abgezogen. Sobald das Kupfer gar ist, was man an der Beschaffenheit einer an einem eingetauchten Eisenstab gebildeten Kupferrinde erkennt, reinigt man die Oberfläche von Schlacken und Kohlen und spritzt Wasser darauf. Die infolge dessen erstarrte Schicht Kupfer wird abgehoben (Scheibenreissen, Spleissen). Dieses scheibenförmige Kupfer führt im Handel den Namen Rosettenkupfer.

Unreinere Kupfersorten werden im Gebläseflammofen oder Spleissofen gar gemacht. Der Herd *a* eines solchen Ofens ist etwa 2 Meter breit, 3 Meter lang und 0·25 Meter tief und aus einem Gestübbe *b* von Thon und Kohlenstaub gebildet. Derselbe nimmt 2000—3000 Kgrm. auf. Nach dem Einbringen wird die Eintragsöffnung *q* bis auf ein Schlackenloch vermauert. *b* ist auf dem Steinherd *c* geschlagen, welcher sich über dem Schlackenherd *d* mit Abzügen *e* und *f* befindet. Die Stichlöcher *g* sind mit Ziegelsteinen *i* geschlossen, welche weggestossen werden, wenn das Kupfer in die Spleissherde *h* abgelassen wird. *l* ist der Rost, *m* die Feuerbrücke, *n* das Gebläse, *o* die Esse. Von den Herden *h* wird das Kupfer in Scheiben abgerissen wie bei dem kleinen Garherde (Fig. 201 u. 202).

Digitized by Google



(Ch. 201.)



(Ch. 202.)

Das Hammergarmachen ist ein reducirendes Schmelzen, welches dazu dient, die im Rosettenkupfer immer noch enthaltenen fremden Metalle unschädlich zu machen und besonders das mit dem Kupfer innig vereinigte Kupferoxydul zu beseitigen. Erst hierdurch verliert das Kupfer die besonders durch das Oxydul bedingte Sprödigkeit, sodass es sich hämmern und walzen lässt. Der hierzu dienende Herd hat die Form des kleinen Garherdes, nur ist derselbe tiefer als dieser, und die Düsen sind so gerichtet, dass nie das Metallbad, sondern nur die darauf befindlichen Kohlen von dem Gebläsewind getroffen werden. Der Herd wird mit Kohlen besetzt, das Rohkupfer darüber geschichtet und mit Kohlen bedeckt. Das schmelzende Metall fliesst durch die Kohlen herab, wobei das Kupferoxydul in der Kohlenoxyd-Atmosphäre und in Berührung mit der Kohle reducirt wird. Ein geringer Kupferoxydulgehalt muss aber in dem Kupfer verbleiben, da derselbe die schädlichen Wirkungen der nicht vollständig zu entfernenden fremden Metalle paralysirt. Durch Probenahme mittelst des Gareisens überzeugt man sich von der richtigen Hammergare.

Beim Giessen des Kupfers in Formen, was mittelst eiserner, mit Lehm überzogener Löffel geschieht, beobachtet man häufig eine Volumenvermehrung, das Steigen des Kupfers, wodurch undichte, blasige Güsse erfolgen. Es ist dies wahrscheinlich die Folge eines geringen noch immer vorhandenen Schwefelgehaltes, welcher mit dem Sauerstoff des Kupferoxyduls Schwefligsäuregas bildet. Ein Mittel gegen das Steigen ist das Polen, d. h. Umrühren mit einem Holzstab, wobei die aus diesem entwickelten Gase die schweflige Säure austreiben. Auch ein Zusatz von Blei, von Phosphorkupfer oder von Quecksilberchlorid wird empfohlen. Durch letzteres werden auch Antimon und Arsen als Chloride verflüchtigt.

Die Natur der in den verschiedenen Phasen des deutschen Schmelzverfahrens gebildeten Produkte erhellt aus folgenden Analysen.

Schlacke vom Rohschmelzen

	Fahlun	Mansfeld	Oker
SiO_2	47·91	48—57	34—39
Al_2O_3	7·51	4·5—16	3—10
CaO	1·11	19—23	3·5—5
MgO	0·35	0·8—4	0·2
FeO	39·30	4·4—13	45—49
Fe_2O_3	1·22	—	—
MnO	0·38	—	1—2
ZnO	0·49	1—1·3	2—3
CuO	0·16	0·3—0·7	0·2
S	0·70	—	4
PbO	—	—	1—2

Rohstein

	Fahlun	Mansfeld	Oker
Cu	8·5—12	24—53	41·36
Fe	55—62	17—38	25·54
Ag	—	0·13—0·30	Spur
Zn			4·82
Ni, Co	1·5—3 (Zn, Ni, Co, Mn)	bis 5 (Zn, Ni, Co, Mn)	—
Mn			—
Pb	1—4	0·4—1·5	3·87
S	25—27	25—32	21·76
SiO_2	—	0·6—1·6	

Digitized by Google

Concentrationsschlacken.

Altenau, 1. bis 4. Durchstechen.

	1.	2.	3.	4.
SiO_2	27·6	33·2	29·1	30·9
Al_2O_3	6·5	4·4	4·3	5·7
FeO	54·3	55·9	60·5	58·6
CuO	4·1	3·8	1·5	4·3
MgO	0·6	0·6	0·6	0·3
Cu_2O	1·4	0·7	2·1	0·9
PbO	4·8	2·1	0·4	0·2
Sb_2O_3	1·0	0·2	0·2	0·2

Concentrationsstein (Spurstein).

	Altenau, 1. bis 4. Durchstechen.				Mansfeld	Oker
	1.	2.	3.	4.		
Cu	63·9	72·7	80·8	80·3	51·37	64·38
Fe	8·1	8·6	1·0	1·1	18·67	8·93
Pb	7·3	0·6	—	—	—	2·95
Ni, Co, Zn	—	—	—	—	6·54	1·34
S	20·0	17·7	18·2	19·7	24·35	20·79
Sb	0·4	1·0	0·5	0·2	—	—

Schwarzkupferschlacke.

	Mansfeld	Fahlun
SiO_2	31·6—38·1	21—32·8
Al_2O_3	6·6—7·3	0—4·2
FeO	45·1—52·4	64·8—69·1
CuO	3·4—4·6	0—1·2
MgO	0·1—1·5	1·5—2·3
Cu_2O	0·6—2·9	1·0—1·6
ZnO	1·3—5·5	0—0·2

Dünnlech.

	Mansfeld	Fahlun
Cu	72·5	57·8
Fe	4·6	17·2
Pb	0·5	—
Ni	0·4	—
Co	0·4	—
Zn	0·5	0·7
S	21·4	24·5

Schwarzkupfer.

	Mansfeld	Fahlun
Cu	93·5	91·48
Pb	1·5	0·45
Fe	1·5	5·04
Zn	1·0	1·04
Co, Ni	1·2	1·51
Ag	0·03	—
S	1·0	0·85

Garkupfer (Rosettenkupfer).

	Mansfeld	Fahlun
Cu	94·37	99·17
Pb	0·60	0·47
Fe	0·05	0·05
Ni	0·36	—
Mn	—	0·05
S	0·02	0·11
O	0·58	—
Ag	0·02	—

Hammergares Kupfer.

	Norwegen
Cu	99·61
Fe	0·02
Pb	Spur
Sn	0·27

B. Das englische Verfahren.

Nach diesem Verfahren werden die Erze ebenfalls zunächst geröstet und auf Rohstein verschmolzen, dieser wird mehrmals geröstet und geschmolzen, und der Concentrationsstein wird auf Schwarzkupfer geschmolzen, welcher sogleich zu hammergarem Kupfer raffinirt wird. Als

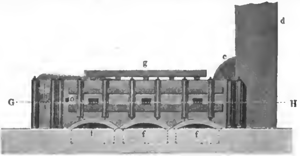
Reductionsmittel dient der Schwefel, der sich mit dem Sauerstoff des beim Rösten gebildeten Kupferoxyduls zu schwefliger Säure verbindet. Sämmtliche Operationen — zuweilen mit Ausnahme des Röstens — werden im Flammofen ausgeführt; daher wird dieser Betrieb auch als Flammofenprocess bezeichnet.

Die Ausführung ist ziemlich complicirt und besteht in folgenden Operationen:

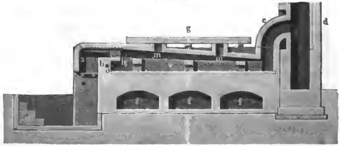
1. Rösten der kiesigen Erze *(calcination)*.
2. Rohschmelzen des Erzrostes auf Rohstein oder Broncestein *(coarse metal)*.
3. Rösten des granulirten Rohsteins *(roasting)*.
4. Schmelzen des Rohsteinrostes auf Concentrationsstein *(white metal)*.
5. Gewinnung des blauen Steins *(blue metal)* durch Verschmelzen von Rohsteinrost mit gerösteten oder oxydischen Erzen mittleren Gehaltes. Ein sehr reicher Blaustein heisst *pimple metal* (Blasenstein).
6. Rösten und Schmelzen des blauen Steins auf weissen Extrastein *(fine metal)*.
7. Rösten und Schmelzen des weissen Extrasteins auf Kupferstein *(regule)*.
8. Schlackenschmelzen von den unter 4, 6 und 7 angegebenen Processen auf weissen und rothen Stein.
9. Rösten und Schmelzen des weissen Steins auf Kupferstein.
10. Schmelzen der kupferhaltigen Böden *(bottoms)* und des gerösteten Kupfersteins auf Schwarzkupfer *(blister copper, coarse copper)*.
11. Raffiniren des Schwarzkupfers *(refining)* und Hammergarmacher *(toughening)*.

Bei reinen Erzen wird aus dem weissen Stein (No. 4) durch Rösten und Schmelzen direkt Rohkupfer und weiter Raffinadekupfer dargestellt.

Das Rösten der kiesigen Erze darf nur soweit getrieben werden, dass bei dem Verschmelzen des Rostes der Schwefelgehalt desselben hinreicht, um nicht nur alles Kupfer, sondern auch einen diesem mindestens gleichen Theil Eisen (als Einfachschwefeleisen) zu binden. Der Röstofen ist ein Flammofen mit zwei Arbeitsseiten. Durch mehrere, im Gewölbe befindlichen Oeffnungen, die durch Thonplatten verschlossen werden, erfolgt die Beschickung mittelst Fülltrichter. In Fig. 203—205 ist *a* der Feuerrost, *b* die Feuerbrücke mit dem durchlaufenden Luftkanal *o*, von welchem drei kurze Seitenkanäle *i* nach dem Herd *v* führen. Hinter den Arbeitsöffnungen liegen

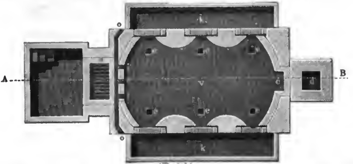


(Ch. 203.)



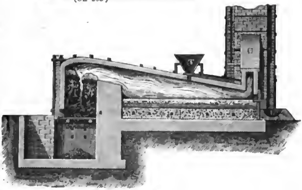
(Ch. 204.)

die während der Arbeit geschlossenen Kanäle *e*, durch welche das Röstgut in die Gewölbe *f* gestürzt werden kann, wo dasselbe abkühlt, nhne dass die Arbeiter von schwefliger Säure belästigt



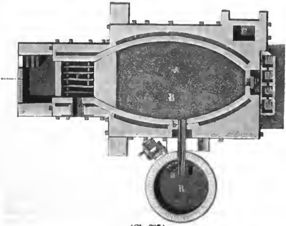
(Ch 205)

werden. Der Kanal *c* führt die Feuergase und schweflige Säure nach der, häufig mehreren Oefen gemeinsamen Esse *d*.



(Ch. 206.)

Das Schmelzen wird unter Zusatz von Schlacken, event. vnn oxydischen Erzen in einem ähnlichen, etwas kleineren Flammofen ausgeführt, dessen Einrichtung aus Fig. 206 und 207 ersichtlich ist. Der Herd *A* ist aus Sand und Thnn hergestellt und bildet eine Mulde. *F* ist der Rost. In der Feuerbrücke befinden sich zweckmässig Luftkanäle zur Vnrwärmung der Verbrennungsluft (Sheffield'sche Luftzuführung). Statt einer Knhlenfeuerung kann man natürlich auch eine Gasfeuerung benutzen. *T* ist der Füllungstrichter, in welchem das Material für die nächste Füllung während der Schmelzung der ersteren hineingeschüttet wird. Die Schlacke wird mittelst einer Krücke durch die Thür *p* in die Sandmulden *U* geznngen. Der geschmolzene Stein, welcher sich in der muldenförmigen Vertiefung *B* des Herdes ansammelt, wird durch den während der Schmelzung verschlossenen Stichkanal *ab* in den mit Wasser gefüllten Behälter *R* abgelassen, sndass derselbe granulirt wird. *C* ist die Esse, welche hier von grösserer Wichtigkeit ist als bei dem Röstofen, da der Schmelzprncess eine höhere Temperatur erfnrdert.



(Ch 207)

Zur Herstellung der besten Kupfersorte *(best selected copper)* werden die Röstungen so ge-

leitet, dass bei den Concentrationsschmelzungen ein Theil des Kupfers als Schwarzkupfer *(bottom)* sich abscheidet. Diese Böden dienen zur Darstellung geringerer Kupfersorten, nachdem sie mit Blei und Kupfersinter gereinigt worden sind. Sie enthalten fast alles Zinn, das häufig in englischen Erzen vorkommt.

Bei dem Verschmelzen der Erze nach englischer Methode treten, wie BALLING angiebt, folgende Reactionen ein:

$$Cu_2S + 3O = Cu_2O + SO_2$$
$$Cu_2O + SO_2 + 2O = 2CnO + SO_3$$
$$CuO + SO_3 = CuSO_4$$
$$Cu_2S + 2CuO = 4Cu + SO_2$$
$$Cu_2S + 2Cu_2O = 6Cu + SO_2$$
$$Cu_2S + 3CuO = 3Cu + Cu_2O + SO_2$$
$$Cu_2S + 6CuO = 4Cu_2O + SO_2$$
$$Cn_2S + CuSO_4 = 3Cn + 2SO_2,$$
$$Cu_2S + 2CuSO_4 = 2Cn_2O + 3SO_2$$
$$Cu_2S + 4CnSO_4 = 6CuO + 5SO_2$$
$$4Cu_2O + Fe_2S = 8Cu + 2FeO + SO_2$$
$$3Cu_2O + FeS = 6Cu + FeO + SO_2$$
$$2CuO + Fe_2S = Cu_2S + 2FeO$$
$$6CuO + 4FeS = 3Cu_2S + 4FeO + SO_2.$$

Gewinnung des Kupfers in Schacht- und Flammöfen. Man hat die beiden beschriebenen Verfahren wohl vereinigt, wie es im Mansfeld'schen der Fall ist, weil man im Schachtofen reinere Schlacken und die vollständigere Entferung von Arsen nnd Antimon erzielt. Die Kupferschiefer werden in Haufen geröstet, dann in Schachtöfen auf Rohstein verschmolzen. Der Rohstein wird in Muffelöfen oder Kilns geröstet und in Flammöfen concentrirt. Der Concentrationsstein wird geröstet und entsilbert. Die Rückstände von der Silberextraction werden im Flammofen auf Schwarzkupfer verschmolzen, und dieses wird sogleich raffinirt.

Bessemerprocess. Unter den Neuerungen, die in den letzten Jahren bei der Kupfergewinnung auf trocknem Wege angebracht sind (6), verdient besondere Beobachtung, die Darstellung des Kupfers durch Bessemern. Ebenso wie man ohne Anwendnng von Brennmaterial, nur durch die Einwirkung des Gebläsewindes aus Eisen Silicium, Mangan und Kohlenstoff entfernen kann, so kann man dem wesentlich aus Kupfer, Eisen und Schwefel bestehenden Kupferstein die beiden zuletzt genannten, leicht oxydabeln Elemente entziehen. Die ersten Versuche wurden 1868 von SEMENNIKOW in den Kupferhütten zu Wotkinsk am Ural angestellt, aber nach vielen Anläufen, besonders in England und Schweden, wurden die sich darbietenden Schwierigkeiten erst 1882 von MANHÈS in Equilles bei Lyon überwunden (7). Die Kiese werden dort in Schachtöfen ungeröstet verschmolzen unter Zusatz der 4—5 % Kupfer enthaltenden BESSEMER-schlacken aus einer früheren Operation. Der Stein wird in einem Cupolofen mit 7 % Coks umgeschmolzen und in den Convertor (vergl. Bd. 3, pag. 494) abgestochen, welcher mit einer Masse aus Sand und Thon ausgefüttert ist. Der Convertor ist 1·5 Meter weit und 2 Meter hoch. Nachdem der auf Rothgluth erhitzte Convertor chargirt worden ist, lässt man Wind von $\frac{1}{2}$ Atm. Druck einströmen. Die Flamme ist anfangs, so lange das Schwefeleisen verbrennt, hellgelb und funkensprühend, später, wenn nur Schwefelkupfer noch vorhanden ist und Schwefel allein verbrennt, dunkelgelb, wenig leuchtend und enthält keine Funken; sie wird weiss und klar, wenn nur noch Kupfer vorhanden ist. Man erhält ein Rohkupfer von 97—99 %, welches in eiserne Coquillen gegossen wird. Etwas Lech, das sich auf den ersten Ingots noch bildet, wird nach dem Abschrecken mit Wasser abgerissen. Bei Anwendung von 20 Winddüsen dauert die Operation etwa $\frac{1}{2}$ Stunde, bei 80 Windformen nur ein paar Minuten. Das Eisen verschlackt mit der Kieselsäure des Futters, sodass ein Futter nicht mehr als 8 Chargen aushalten kann; man setzt aber der Charge keinen Quarz zu, weil derselbe zu sehr abkühlend wirken und die Schlacke zum Erstarren bringen könnte. Arsen und Antimon verflüchtigen sich beim Bessemern, Blei, Zinn und Zink werden ganz, Kobalt zum Theil verschlackt; Nickel und Wismuth concentriren sich in dem Kupfer. Das Rohkupfer enthält noch etwa 0·6 % Eisen und 0·9 % Schwefel.

Kupfergewinnung aus oxydischen Erzen. Solche Erze, auch wohl Kiesrückstände

aus der Schwefelsäurefabrik *(blue billy)* werden selten für sich allein verhüttet, sie dienen meistens als Zuschläge bei dem Verschmelzen geschwefelter Erze und, wenn sie rein sind, auch bei dem Schwarzkupferschmelzen. Erze, welche gediegen Kupfer führen, wie die vom Oberen See, werden direct eingeschmolzen, und das Rohkupfer wird in demselben Ofen sogleich raffinirt.

C. Kupfergewinnung auf nassem Wege.

Wenn kiesige Erze verwittern, so bilden sich lösliche Sulfate. In den Kupfergruben sammeln sich häufig kupferreiche Lösungen, die sogenannten Cementwässer, an. Auch das zum Waschen und Schlämmen gerösteter Kupfererze benutzte Wasser enthält oft viel Kupfersulfat. Weil aus diesen Lösungen sich leicht basische Ferrisulfate abscheiden, welche die Eigenschaft haben, lockere Gesteinsmassen zusammen zu kitten, hat man sie Cementwässer genannt. Aus denselben wird schon seit alten Zeiten das Kupfer (Cementkupfer) durch metallisches Eisen niedergeschlagen, wobei an Stelle des Kupfers die äquivalente Menge Eisen als Eisenvitriol in Lösung geht. Am Rammelsberg im Harz wurde diese Art der Kupfergewinnung schon 1599 benutzt; Basilius Valentinus beschreibt die Darstellung des Cementkupfers, wie sie in der zweiten Hälfte des 15. Jahrhunderts zu Schmöllnitz in Ungarn ausgeführt wurde. Die Alchemisten sahen in der Fällung des Kupfers durch Eisen eine Metallverwandlung. In seinem »letzten Testament« sagt Basilius Valentinus: Das Cement oder Laugen zu Schmöllnitz in Ungarn zerfrisst das Eisen zu Schliech, und so man denselben Eisenschliech aus dem Troge wieder herausnimmt, so ist es gut Kupfer.« Jetzt werden mehrere Verfahren angewendet, um das in Erzen enthaltene Kupfer in Lösung zu bringen.

Für die hydrometallurgische Kupfergewinnung ist es erforderlich, dass das Kupfer als Oxyd vorhanden sei. Schwefelhaltige Erze und Producte müssen daher zuvor geröstet werden. Am besten eignen sich für das nasse Verfahren Erze mit quarziger Gangart. Kalkige Erze, deren Kalk sehr viel Säure bei der Lösung beanspruchen würde, müssen nach dem Rösten durch Ablöschen und Schlämmen mit Wasser vom Kalk befreit werden.

Wasser dient als Lösungsmittel für Erze, welche Kupfersulfat enthalten. Ein die Sulfatisirung bewirkendes Rösten wird selten vorgenommen, gewöhnlich bildet sich das Sulfat bei der Röstung von Kiesen zufällig, oder langsam durch Verwitterung der Kiese, häufig schon in der Grube, wo sich dann Cementwasser bildet. Die Oxydation an der Luft wird beschleunigt dadurch, dass die Erze mit Lösungen von Chlornatrium oder Chlorcalcium durchtränkt werden.

Verdünnte Säuren benutzt man als Lösungsmittel für oxydische Erze oder geröstete Hüttenproducte. Schwefelsäure giebt reinere Laugen als Salzsäure, weil geglühtes Eisenoxyd darin wenig löslich ist, und gestattet die Verwertung der Schlusslaugen durch Darstellung von Eisenvitriol. Salzsäure hat den Vorzug der Billigkeit, und aus salzsauren Lösungen erhält man nicht soviel basische Salze, die eine Verunreinigung des Kupfers beim Fällen desselben verursachen können, als aus schwefelsauren. Dies hat dazu geführt, Eisenchlorür anzuwenden und eine chlorirende Röstung (unter Zusatz von Chlornatrium) auszuführen. Im letzteren Falle ist mit der Kupferdarstellung die Gewinnung von Silber verbunden. Die Auslaugung wird continuirlich derart geführt, dass man die Extractionsflüssigkeiten von einem Laugegefäss zum andern, frischer als das vorige, bewegt, so dass dieselben möglichst angereichert werden.

Die Laugen werden zweckmässig vor dem Fällen von fremden Metallen, Arsen, Antimon etc. gereinigt. Besonders wichtig ist es, dass nicht zuviel Eisenoxydsalz zugegen ist, denn dies würde später einen übermässigen Verbrauch von Fälleisen veranlassen (denn $Fe_2O_3 + Fe = 3FeO$) und in Folge der Einwirkung von Luft Ausscheidung basischer Ferrisalze bewirken, welche das Kupfer verunreinigen, und wobei freiwerdende Säure wieder Eisen in Lösung bringen kann:

$$4FeSO_4 + 2O + 3H_2O = Fe_4SO_5 + 3H_2SO_4.$$

Man kann dazu schweflige Säure benutzen (z. B. in Agordo) und überschüssige Säure mit Kalkmilch entfernen, oder auch damit das Eisenoxyd fällen.

Als Fällungsmittel dient meistens Eisen in Form von Roheisen, Eisenabfällen oder Eisenschwamm. Letzterer wirkt ungemein schnell und wird zweckmässig durch Reduction von Kiesabbränden hergestellt. Umrühren, Erwärmen der Lauge, häufiges Abkehren des Kupfers von dem Eisen beschleunigt die Fällung. Man muss zur Fällung von 100 Thl. Kupfer etwa 200 Thle. Eisen verwenden statt 89, wie die Theorie verlangt.

Schwefelwasserstoff wird selten zur Fällung des Kupfers als Schwefelkupfer angewandt. Bis vor kurzem geschah es zu Foldal in Norwegen, wo man den Schwefelwasserstoff in der Weise erzeugte, dass ein Gemisch von schwefliger Säure und Wasserdampf durch glühenden Coks in einem Schachtofen geleitet wurde.

Kalkmilch wird zur Fällung von Kupferoxyd wohl kaum noch benutzt, da immer Eisenoxyd und Gyps mitgefällt wird.

In neuester Zeit wird das Kupfer sehr rein auf elektrolytischem Wege gefällt; z. B. in Oker, wo die Elektricität mit Hülfe von Dynamomaschinen erzeugt wird.

Hunt- und Douglas-Process. Diese im Jahre 1869 von Sterry Hunt und Douglas (8) in Nord-Amerika angegebene Methode beruht auf der Anwendung einer Lösung von Kochsalz und Eisenchlorür, welches sich mit Kupferoxyd in Eisenoxyd und Kupferchlorid und in Chlorür umsetzt.

$$3CuO + 2FeCl_2 = Fe_2O_3 + CuCl_2 + Cu_2Cl_2$$
$$3Cu_2O + 2FeCl_2 = Fe_2O_3 + 2Cu_2Cl_2 + 2Cu.$$

Das in Wasser unlösliche Kupferchlorür wird von dem Chlornatrium der Lauge in Lösung gehalten, das aus dem Oxydul ausgeschiedene metallische Kupfer wird durch Kupferchlorid in Chlorür umgewandelt. Das Kupferchlorid wird durch Leiten der Lösung über Kupfergranalien zu Chlorür reducirt, da dies nur halb soviel Eisen zur Fällung bedarf, wie das Kupferchlorid, und aus der Lösung wird das Kupfer durch Eisen gefällt.

$$CuCl_2 + Cu = Cu_2Cl_2$$
$$Cu_2Cl_2 + Fe = Cu_2 + FeCl_2.$$

Es wird also Eisenchlorürlauge regenerirt. Da das Kupfer in Form von Oxyd vorhanden sein muss, so werden Schwefelerze geröstet. Dies darf nicht bei zu hoher Temperatur geschehen, da dann das Kupferoxyd durch Eisenchlorür nicht mehr zersetzbar ist, auch nicht bei zu niedriger Temperatur, da sich sonst Kupfersulfat bildet, wodurch der Verbrauch an Fälleisen vermehrt wird. Man bereitet die Lauge, indem man zu einer Lösung von 120 Thln. Kochsalz in 1000 Thln. Wasser 280 Thle. Eisenvitriol setzt, dann noch 200 Thle. Kochsalz hinzufügt und das entstandene Natriumsulfat auskrystallisiren lässt. Die gerösteten Erze werden fein gemahlen in die auf 60 bis 80° erwärmte Lösung eingetragen und in Rührfässern gut durchgerührt. Das Ausfällen des Kupfers aus der dabei erhaltenen Lösung mittelst Eisens tritt rasch ein. Man wartet die vollständige Fällung des Kupfers nicht ab, damit in der Lauge, die ja wieder zur Extraction neuer Erzmengen benutzt wird, durch den Sauerstoff möglichst keine basischen Salze gebildet werden.

Das Kupferchlorid wirkt auch zersetzend auf noch vorhandenen Schwefelkupfer:

$$2CuCl_2 + Cu_2S = 2Cu_2Cl_2 + S.$$

Auch Silber und Schwefelsilber werden in Chlorsilber umgewandelt, welches von dem Chlornatrium in Lösung gehalten wird. In diesem Falle wird das Silber erst durch metallisches Kupfer ausgefällt, und dann wird die Fällung des Kupfers mittelst Eisens ausgeführt.

Die Benutzung des elektrischen Stroms zur Gewinnung von Kupfer verbreitet sich sehr rasch. Dabei werden keine basischen Eisensalze abgeschieden, feinpulveriger Kupferabfall bildet sich nicht, sondern man erhält ein festes reines Kupfer aus selbst fast werthlosen Abfallflüssigkeiten, wie Mutterlaugen, von der Kupfervitriolbereitung.

Zu Ehrenbreitstein verfährt man folgendermaassen (9). Legirungen von Kupfer und Nickel oder Nickelstein bilden den positiven Pol einer elektrischen Batterie und werden in verdünnte Schwefelsäure getaucht, während Kohlenplatten oder Kupferplatten als Kathoden dienen. Auf diesen scheidet sich das in Lösung gegangene Kupfer metallisch aus, das ebenfalls gelöste Nickel scheidet sich nicht aus, so lange die Lösung sauer ist. Hängt man Hüttenprodukte als Anoden in ein ammoniakalisches Bad, so werden Kupfer und Nickel gleichzeitig an der Kathode abgeschieden.

Zu Oker und an mehreren anderen Orten werden elektro-dynamische Maschinen benutzt (10). In Oker sind die zu elektrolysirenden Platten aus Garkupfer gegossen, 2 Centim. dick, 1 Meter lang und 60 Centim. breit. Eine Dynamomaschine liefert den Strom für 10 bis 12 Niederschlagszellen, in deren jeder täglich 25 Kgrm. Kupfer ausgeschieden werden.

Wenn Schwarzkupferplatten abwechselnd mit Platten aus reinem Kupfer in ein saures Kupfervitriolbad eingehängt werden und der elektrische Strom in der Richtung vom Schwarz-

Digitized by Google

kupfer zum Reinkupfer hindurchgeht, so wird auf die Kathode nur reines Kupfer übertragen, während die Verunreinigungen des Schwarzkupfers theils, wie die Edelmetalle, an der Anode als leicht abwischbares Pulver zurückbleiben, theils in Lösung übergehen, ohne an der Kathode gefällt zu werden. Nach KILIANI werden, entsprechend den Verbindungswärmen ihrer Salze und Oxyde, Mangan, Zink, Eisen, Cadmium, Zinn, Antimon, Arsen, Blei und Wismut noch vor dem Kupfer durch den Strom oxydirt und gehen in die Lauge über, bezw. in den Anodenschlamm, wenn dabei unlösliche Verbindungen entstehen. Silber, Platin und Gold bleiben als unlösliches Pulver zurück.

Nach COBLEY (11) lässt sich aus oxydischen Erzen auf elektrischem Wege das Kupfer leicht gewinnen. Kupferkies muss vorher geröstet werden, obwohl er ein guter Leiter ist, da sonst zu viel Eisen mit in Lösung gehen würde. Die grösste elektromotorische Kraft verlangt Kupferstein, nach MARCHESE 1 Volt, während für das Elektrolysiren ziemlich reinen Schwarzkupfers 0·1—0·2 Volt genügen.

Reines reducirtes Kupfer.

Kupfersalzlösungen werden leicht reducirt. Eine in Holzbehältern aufbewahrte Kupfersulfatlösung scheidet allmählich krystallinisches Kupfer aus [CLÉMENT (13)]. Die Oberfläche einer Phosphorstange bedeckt sich in einer Kupfervitriollösung mit metallischem Kupfer. Phosphorige und schweflige Säure wirken in der Wärme reducirend [PÉAN DE ST. GILLES (14)].

Im Zustand sehr feiner Vertheilung erhält man das Kupfer durch Reduction von Kupferoxyd durch möglichst gelindes Erhitzen desselben im Wasserstoffstrom, durch Erhitzen eines Gemisches von 5 Thln. Kupferchlorür und 6 Thln. Soda und Salmiak [WÖHLER und LIEBIG (17)] durch Kochen einer Kupfersulfatlösung mit Zink.

Wenn eine ammoniakalische Kupferoxydlösung mit Traubenzucker und soviel Kalihydrat versetzt wird, dass ein bleibender Niederschlag sich auszuscheiden beginnt, so fällt fein zertheiltes Kupfer aus, indem sich leicht ein Metallspiegel an den Gefässwänden bildet [STOLBA (15)].

Um chemisch reines Kupfer zu bereiten, löst man nach MILLON und COMMAILLE (16) käufliches Kupfer in mit deren halbem Volumen Wasser verdünnter Schwefelsäure. Arsen bleibt ungelöst. Wenn sich keine schweflige Säure mehr entwickelt, setzt man der Lösung siedendes Wasser zu, trennt von schwarzem Sulfid und verdampft die Lösung zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser und lässt das Sulfat krystallisiren. Dasselbe enthält noch Zink und Eisen. Man säuert die Lösung derselben an und fällt das Kupfer aus, indem man die Pole einer elektrischen Batterie einführt.

ERDMANN und MARCHAND (18) empfehlen, das Kupfersulfat aus Salpetersäure und dann aus Wasser umzukrystallisiren, darauf das Metall elektrolytisch abzuscheiden, dasselbe in Salpetersäure zu lösen, das Nitrat durch Glühen im Platintiegel in Oxyd umzuwandeln und dieses im Wasserstoffstrome zu reduciren.

Eigenschaften.

Das Kupfer krystallisirt in Formen des regulären Systems. Es zeigt eine eigenthümlich hellrothe Farbe. Dünne Blättchen erscheinen im durchfallenden Lichte grün. Seine Dehnbarkeit liegt zwischen der des Nickels und der des Zinks, in Bezug auf Hämmerbarkeit steht es zwischen Silber und Aluminium. Nächst dem Eisen ist es das zäheste Metall. Kupferdraht zeigt die absolute Festigkeit von 5000 Kgrm. pro □Centim.

Seine specifische Wärme zwischen 0 und 100° ist 0·0949 (REGNAULT), nach BÈDE 0·09331 zwischen 15 und 100° (19). Die Wärmeleitungsfähigkeit ist 748, wenn die des Silbers gleich 1000 gesetzt wird; die elektrische Leitungsfähigkeit des harten Kupfers ist 99·95, des weichen 102·21, wenn die des Silbers = 100 ist (MATTHIESSEN und von BOSE). Der Coëfficient der linearen Ausdehnung von 0—100° ist 0·001869. Es ist schwach diamagnetisch.

Das specifische Gewicht des natürlichen krystallischen Kupfers ist 8·94, des galvanisch gefällten 8·914, des geschmolzenen 8·921, des gehämmerten 8·952

[MARCHAND und SCHERER (21)]. Da das schmelzende Kupfer Gase aufnimmt, die beim Erstarren desselben die Bildung von Blasenräumen veranlassen, so ist die Dichtigkeit des geschmolzenen Kupfers geringer als die des gehämmerten.

Das Linienspectrum des Kupfers erhält man am besten mittelst des zwischen Kupferelektroden überschlagenden Funkens. Kupferchlorid in der Bunsenflamme giebt auch Kupfer-Linien, aber vermischt mit Banden der Verbindung. Das Kupferspectrum zeigt Linien im Orange, Gelb, Grün, Blau und Indigo. Die lebhaftesten sind die im Grün von den Wellenlängen 5217, 5153, 5105 Milliontel Millim. (THALÉN, KIRCHHOFF). Kupferdämpfe erzeugen nach LOCKYER und ROBERTS (20) continuirliche Absorption im Blau. Wenn man in der Bunsenflamme etwas Kupferoxyd mit einer Halogenverbindung erhitzt, so kann man das Halogen aus der durch seine Verbindung mit Kupfer hervorgerufenen Flammenfärbung erkennen. Mit einem Chlorid wird die Flamme blau mit purpurnem Rand, mit einem Bromid blau mit grünem Rand, mit einem Jodid grün.

Die Eigenschaften des Kupfers werden durch die Anwesenheit gewisser fremder Stoffe erheblich verändert. Nach den Untersuchungen von HAMPE (21) verringert ein Gehalt von 0·45 $\frac{0}{0}$ Kupferoxydul die Festigkeit, ohne die Hämmerbarkeit zu verändern; 2·25 $\frac{0}{0}$ Kupferoxydul vermindern erheblich die Ductilität. Schwefel macht das Kupfer brüchig, wenn seine Menge 0·5 $\frac{0}{0}$ übersteigt. 2 $\frac{0}{0}$ arsensaures Kupfer machen das Metall hart und kaltbrüchig. Durch mehr als 0·3 $\frac{0}{0}$ Blei wird das Kupfer sehr brüchig in der Wärme; ebenso durch kleine Mengen Wismuth, schon 0·5 $\frac{0}{0}$ machen es kaltbrüchig; Antimon paralysirt einigermaassen den schädlichen Einfluss des Wismuths. 0·1—1 $\frac{0}{0}$ Zinn beeinflussen die Ductilität des Kupfers nicht. Legirungen mit grösserem Zinngehalt nehmen eine krystallinische Structur an, ohne dass ihre Hämmerbarkeit beeinträchtigt würde.

Der Schmelzpunkt des Kupfers liegt unter dem des Goldes, über dem des Silbers, nach DANIELL bei 1330°. Kupferschwamm absorbirt in der Glühhitze 0·6 Volumina, Kupferdraht 0·306 Vol. Wasserstoff [GRAHAM (22)]. Die von schmelzendem Kupfer absorbirten Gase können bei raschem Erkalten die Erscheinung des Spratzens hervorrufen, indem dieselben die erstarrte Rinde zersprengen.

Das unterhalb der Rothgluth reducirte Kupfer oxydirt sich rasch an der Luft zu Oxydul; das bei höherer Temperatur reducirte compacte Metall hält sich an trockener Luft. In feuchter Luft oxydirt sich das Kupfer, indem sich ein basisches Carbonat bildet.

Salzlösungen, so auch das Meerwasser und besonders Ammoniaksalzlösungen, greifen das metallische Kupfer mehr oder weniger stark an.

Bis auf Weissgluth erhitzt, verbrennt das Kupfer mit grüner Flamme. An der Luft erhitzt, wird es gelblich, dann violett und erhält endlich einen schwarzen pulverigen Ueberzug, indem Oxydul und dann Oxyd entsteht.

Kupfer löst sich langsam in heisser Salzsäure zu Kupferchlorür, indem Wasserstoff frei wird. Concentrirte Jodwasserstoffsäure greift es lebhaft unter Wasserstoffentwickelung an.

Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Kupfer entwickelt sich schweflige Säure, und es scheidet sich ein schwarzes Pulver ab, das nach BERZELIUS ein basisches Sulfat, nach MAUMENÉ (23) ein Gemisch von Oxysulfiden ist. Nach neueren Untersuchungen von SPENCER PICKERING (24) sind zwei Reactionen zu unterscheiden. Bei der einen bildet sich Kupfersulfat, schweflige Säure und Wasser:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O;$$

die andere wird durch die Gleichung ausgedrückt:

$$5Cu + 4H_2SO_4 = 3CuSO_4 + Cu_2S + 4H_2O.$$

Schwefelsäure greift das Kupfer bei Temperaturen über 19° an. Bei 130° beginnt die Entwickelung von schwefliger Säure. Je niedriger die Temperatur der Einwirkung ist, um so mehr des schwarzen Niederschlages bildet sich, welcher ausschliesslich Kupfersulfür, Cu_2S, ist. Zwischen 170 und 220° wird das Kupfer ohne Bildung von Sulfür gelöst; der unlösliche Rückstand ist dann ein Gemisch von Sulfid und Schwefel, welcher durch Einwirkung der Schwefelsäure auf das Sulfür entsteht:

$$Cu_2S + H_2SO_4 = CuSO_4 + CuS + H_2.$$
$$CuS + H_2SO_4 = CuSO_4 + S + H_2.$$

Man bemerkt in dem Gefässe, in welchem Schwefelsäure auf Kupfer einwirkt, oft ein Sublimat von Schwefel.

Höchst concentrirte Salpetersäure macht das Kupfer passiv wie das Eisen (vergl. Band III, pag. 483). Verdünnte Säure löst das Kupfer leicht unter Entwicklung von Stickoxyd:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO.$$

Königswasser löst das Kupfer leicht, indem sich Kupferchlorid bildet.

Kupferfeil- oder Drehspäne verbinden sich mit Chlor von gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung.

Kupfer löst sich in wässrigem Ammoniak zu einer blauen Flüssigkeit, welche Cupri-Ammoniumverbindungen enthält. Diese Lösung, das sogen. SCHWEIZER'sche Reagens, hat die Eigenschaft, Cellulose aufzulösen.

Das Atomgewicht des Kupfers ist von BERZELIUS durch Reduction des Oxyds mittelst Wasserstoffs (1826) zu 63·14, von ERDMANN und MARCHAND (1844) zu 63·30, von MILLON und COMAILLE (1863) zu 62·965, von HAMPE (1874) durch Reduction des Oxyds zu 63·183, durch Elektrolyse von Kupfervitriol zu 63·150 bestimmt worden. Die wahrscheinlichste Zahl ist 63·18 (25). In seinen Verbindungen ist das Kupfer ein zweiwerthiges Element.

Kupferlegirungen.

Kupfer und Aluminium. Nach DEBRAY (26) vereinigt sich das Aluminium mit Kupfer unter starker Entwicklung von Licht und Wärme. Die Legirung von 10 Thln. Aluminium und 90 Thln. Kupfer ist gelb, härter als gewöhnliche Bronze und lässt sich in der Wärme leichter verarbeiten als weiches Eisen. Mit zunehmendem Aluminiumgehalt werden die Legirungen härter. Die Legirung mit 20% Aluminium ist weiss und spröde. Diejenige mit 5% Aluminium ist die Aluminiumbronze, die wegen ihrer schönen, goldgelben Farbe, ihrer Gussfähigkeit, Härte und Politurfähigkeit eine bedeutende technische Anwendung findet.

Kupfer und Antimon. Durch Zusammenschmelzen von Kupfer und Antimon erhält man Legirungen von violetter Farbe, welche um so dunkler ist, als sich die Zusammensetzung der Formel Cu^4Sb_2 nähert. Werden diese Legirungen in Pulverform im Wasserstoffstrom oder mit Kohle erhitzt, so verlieren sie Antimon. Salpetersäure löst daraus das Kupfer und bildet Antimonoxyd [CHRISTOFLE, CALVERS und JOHNSON (17)].

Kupfer und Blei bilden eine röthlichgraue, spröde Legirung. Als Hartloth für Kupfer ist eine Legirung von 83·4 Thln. Kupfer und 16·6 Thln. Blei empfohlen.

Kupfer und Cadmium bilden eine hellgelbe Legirung, der Formel Cu_2Cd

entsprechend. Sehr geringe Mengen von Cadmium machen das Kupfer brüchig (STROMEYER).

Kupferoxyde.

1. Kupferquadrantoxyd, Cu_4O. Wenn feuchtes Kupferchlorür oder Kupfervitriol in eine alkalische Lösung von Zinnchlorür gebracht wird, so entsteht ein grünlicher Körper, der im Ueberschuss von Zinnlösung zu metallischem Kupfer reducirt wird. Dies ist das von H. ROSE (28) entdeckte Kupferquadrantoxyd oder Kupfersuboxyd (Kupfertetrantoxyd):

$$4Cu(OH)_2 + 12KHO + 3SnCl_2 = Cu_4O + 6KCl + 3K_2SnO_3 + 10H_2O.$$

Da der Körper sowohl ausserordentlich leicht oxydirbar als auch reducirbar ist, so ist seine Darstellung sorgfältig auszuführen, besonders nur die gerade hinreichende Menge Zinnchlorür anzuwenden.

Man stellt eine Lösung her, welche im Liter 50 Grm. Kalihydrat und soviel Zinnchlorür enthält, dass zu dessen Ueberführung in Zinnoxyd, SnO_2, 30 Grm. Jod erforderlich sind. Zu einem Liter der erkalteten Lösung setzt man 300 Cbcm. einer Kupfersulfatlösung, welche 10 Grm. Kupfer enthält. Die Flasche muss fast völlig angefüllt sein und kalt gehalten werden. Nach 24 Stunden filtrirt man den olivengrünen Niederschlag ab, den man in einer Wasserstoffgasatmosphäre auswäscht, erst mit alkalischem, dann mit reinem heissem Wasser. Zuletzt setzt man etwas Ammoniak zu, welches Spuren von Oxydul und Oxyd entfernt, und wäscht mit reinem Wasser aus.

Das Kupferquadrantoxyd ist ein olivengrünes Pulver, das unter Wasser unverändert bleibt, an der Luft aber rasch in Oxydul und Oxyd übergeht. Bei Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure geht es in Kupfer und Kupfersulfat über:

$$Cu_4O + H_2SO_4 = CuSO_4 + 3Cu + H_2O.$$

Mit verdünnter Salzsäure bildet es Kupferchlorür und metallisches Kupfer.

$$Cu_4O + 2HCl = Cu_2Cl_2 + 2Cu + H_2O.$$

Schwefelwasserstoff wandelt es in einen schwarzen Körper um (Kupfersubsulfid), der sich alsbald zersetzt, indem Wasserstoff entwickelt wird.

2. Kupferoxydul, Cuprooxyd, Cu_2O. Das Kupferoxydul kommt in rothen Oktaëdern und Würfeln als Rothkupfererz oder Cuprit in der Natur vor, besonders in Cornwallis, im Ural, in Chile, Australien, Chessy bei Lyon etc.

Künstlich hat CHEVENIX dasselbe dargestellt durch schwaches Glühen eines Gemenges von 1 Thl. Kupfer mit $1\frac{1}{4}$ Thln. Kupferoxyd. Nach BERZELIUS glüht man in einem bedeckten Tiegel dünne Kupferbleche mit Kupferoxyd in schichtenweiser Anordnung. Wenn man 5 Thle. Kupferchlorür, durch Erhitzen von Kupferchlorid erhalten, mit 3 Thln. trocknem Natriumcarbonat glüht und die geschmolzene Masse mit Wasser auslaugt, so bleibt Kupferoxydul als rothes Pulver zurück [WÖHLER und LIEBIG (17)]. Auch beim Erhitzen von Schweinfurter Grün mit überschüssigem Aetzkali bleibt, nachdem das arsensaure Kalium in Wasser gelöst ist, Kupferoxydul zurück (LIEBIG). Nach MALAGUTI (31) schmilzt man 100 Thle. Kupfersulfat mit 57 Thln. krystallisirter Soda. Die fest gewordene Masse wird gepulvert, mit 25 Thln. Kupferfeilspänen gemischt und 20 Minuten lang im Tiegel geglüht. Man zerkleinert die erkaltete Masse und wäscht mit Wasser aus.

Auf nassem Wege entsteht es, wenn Kupfernitratlösung einem sehr schwachen elektrischen Strom ausgesetzt wird [BECQUEREL (29)]. Es genügt, auf den Boden der die Lösung enthaltenden Flasche Kupferoxyd und darüber ein Kupferblech

zu bringen. Das Kupferoxyd wird elektro-positiv, und nach einigen Monaten ist das Kupferblech mit kleinen Würfeln von Kupferoxydul bedeckt.

Die Kupferoxydsalze werden unter verschiedenen Bedingungen durch Zucker zu Kupferoxydul reducirt. Wenn Invertzucker und Kalilauge auf eine Lösung von Kupferchlorid bei gelinder Wärme einwirken, so wird gelbes Kupferoxydul ausgeschieden. Ein violettes, krystallisirtes Kupferoxydul erhält man durch Erwärmen einer Lösung von gewöhnlichem Rohrzucker mit essigsaurem Kupfer, ferner durch Reduction von Kupfersulfat mit Traubenzucker (Invertzucker) in Gegenwart von Weinsäure und überschüssiger Kalilauge.

Wenn eine Lösung von ameisensaurem Kupfer an der Luft gekocht wird, so bildet sich nach Riban zunächst ein dreibasisches Salz, welches bei fortgesetztem Kochen unter Entwickelung von Kohlensäure in Kupferoxydul übergeht. Rascher tritt die Bildung ein, wenn die Cupriformiatlösung in verschlossener Röhre auf 175° erhitzt wird. Auch eine 5proc. Lösung von essigsaurem Kupfer giebt bei lange fortgesetztem Kochen schöne reguläre Krystalle von Kupferoxydul. In Prismen krystallisirendes Kupferoxydul fällt aus, wenn Kupferoxyd mit verdünnter Essigsäure erhitzt wird (Riban 30).

Das Kupferoxydul ist meistens schön cochenilleroth und krystallisirt im regulären System. Das Vol. Gewicht des natürlich vorkommenden schwankt zwischen 5·79 und 6·15, das des künstlich dargestellten ist 5·34—5·375. Es schmilzt bei Rothgluth und löst sich in Schmelzflüssen, die dadurch roth gefärbt werden. Es löst sich in Ammoniak, und diese Lösung färbt sich an der Luft blau, indem Kupferoxyd gebildet wird. Es löst sich in Chlormagnesiumlösung, wobei Magnesia ausfällt und das entstandene Kupferchlorür mit dem Magnesiumchlorid ein lösliches Doppelsalz bildet.

Wenn das Kupferoxydul mit der Lösung eines Gemisches von Eisenchlorür und Chlornatrium behandelt wird, so bildet sich zunächst Eisenoxydul und Kupferchlorür, welches in der Chlornatriumlösung gelöst bleibt:

$$Cu_2O + FeCl_2 = Cu_2Cl_2 + FeO.$$

Das Eisenoxydul reducirt einen Theil des Kupferchlorürs zu metallischem Kupfer und wird dabei zu Eisenoxyd und Eisenchlorür, welches wiederum auf Kupferoxydul einwirkt.

$$Cu_2Cl_2 + 3FeO = Cu_2 + FeCl_2 + Fe_2O_3$$ [Sterry Hunt (32)].

Mit Wasserstoff oder Kohle erhitzt, wird das Kupferoxydul leicht zu Metall reducirt. Sauerstoffhaltige Säuren zersetzen es in Kupferoxydsalz und metallisches Kupfer.

Dass das Kupferoxydul schmelzende Glasflüsse roth färbt, war schon den Alten und den Glasmachern des Mittelalters bekannt. Das verloren gegangene Verfahren, rothes Kupferglas darzustellen, wurde im jahre 1828 von Engelhard wieder aufgefunden. Die Lösung des auf nassem Wege dargestellten Kupferoxyduls in Cyankalium giebt eine zur galvanischen Verkupferung sehr geeignete Flüssigkeit.

3. Kupferoxydulhydrat, Cuprohydroxyd, $4Cu_2O + H_2O$. Dies ist nach Mitscherlich (33) der gelbe Niederschlag, der bei der Reduction von Kupfersulfat in alkalischer Lösung durch Traubenzucker entsteht. Nach Millon und Commaille (34) besitzen diese Niederschläge keine bestimmt definirte Zusammensetzung. Das Hydrat wird auch durch Fällen einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure mittelst Natronhydrats erhalten. Bei Abschluss von Luft getrocknet, verliert es sein Wasser völlig erst bei 360°, ohne seine Farbe zu ändern

An der Luft nimmt das Cuprohydroxyd leicht Sauerstoff auf und geht unter Blaufärbung in Cuprihydroxyd über. In Ammoniak löst es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, die an der Luft rasch dunkelblau wird.

4. Kupferoxyd, Cuprioxyd, CuO. Dieses Oxyd findet sich in der Natur als Kupferschwärze oder Melakonit in schwarzen erdigen Massen, selten in monoklinen Krystallen, besonders am Oberen See, in Chile und Australien.

Man erhält es durch längeres Glühen von Kupfer an der Luft, ferner durch Erhitzen des Kupfernitrats, -carbonats oder -hydroxyds als schwarzes Pulver.

Becquerel (35) hat es in krystallisirter Form erhalten durch Schmelzen von 1 Thl. amorphem Kupferoxyd mit 4—6 Thln. Aetzkali im Silbertiegel. Beim Auslaugen der erkalteten Masse mit Wasser entwickelt sich Sauerstoff (aus Kaliumsuperoxyd). Durch Abschlämmen trennt man das pulverförmige Oxyd von dem in Tetraëdern krystallisirten. Wenn das Erhitzen zu lange dauert, erhält man nur rothe Kupferoxydulkrystalle.

Das Volumgewicht des Melakonits ist 5·95—6·25, seine Härte = 3; das künstlich dargestellte Oxyd hat etwa das Vol.-Gew. 6·4.

Bei Weissgluth schmilzt das Kupferoxyd und wird zu einem Kupferoxyduloxyd, $2Cu_2OCuO$. In der Hitze des Porcellanofens soll es etwas flüchtig sein.

Das aus dem Kupfernitrat oder -hydroxyd dargestellte Kupferoxyd ist sehr hygroskopisch.

Das Kupferoxyd ist durch Wasserstoff und Kohle leicht reducirbar. Durch Wasserstoff wird das durch Fällung erhaltene und getrocknete Oxyd schon bei etwa 135° reducirt. Wird es mit organischen Stoffen geglüht, so verbrennt sein Sauerstoff den Wasserstoff der letzteren zu Wasser, den Kohlenstoff zu Kohlensäure. Diese Eigenschaft benutzt man zur Elementaranalyse organischer Stoffe. Das durch Fällung erhaltene Oxyd wirkt besonders leicht oxydirend. Wenn Aether damit in verschlossenen Röhren auf 280° erhitzt wird, so wird derselbe zu Aldehyd und Essigsäure oxydirt [Guéroult (36)].

Mit Schwefel im Ueberschuss erhitzt, geht das Kupferoxyd unter Entwickelung von schwefliger Säure in Kupfersulfür über:

$$2CuO + 2S = Cu_2S + SO_2.$$

Wenn das Kupferoxyd im Ueberschuss vorhanden ist, so entsteht Kupfersulfat:

$$7CuO + S = CuSO_4 + 3Cu_2O.$$

Wird es mit Schwefelblumen im Wasserstoffstrome erhitzt, so geht es ebenfalls in Kupfersulfür über. Diese Reaction dient zur quantitativen Bestimmung des Kupfers (H. Rose).

Durch Eisenchlorürlösung, besonders bei Gegenwart von Kochsalz, wird das Kupferoxyd in Chlorid und Chlorür umgewandelt [Sterry Hunt (32)].

$$3CuO + 2FeCl_2 = Cu_2Cl_2 + CuCl_2 + Fe_2O_3.$$

Starken Basen gegenüber verhält sich das Kupferoxyd wie eine Säure. Beim Auslaugen einer Schmelze von 1 Thl. Kupferoxyd mit 5 Thln. Aetzkali bleibt schwarzes Kupferoxydkali zurück. Nach Löw (37) entsteht beim Schmelzen der Oxyde mit einem grossen Ueberschuss von Kalihydrat in einer Platinschale eine blaue Masse, die in Wasser völlig löslich ist. Das Oxyd ist nahezu unlöslich in kohlensauren Alkalien, löslicher aber in Aetzalkalien. Beim Erwärmen von Kupferoxyd mit concentrirter Aetzkalilauge entsteht nach Löw eine blaue Lösung, aus welcher das Kupferoxyd durch starke Verdünnung, Schütteln mit Alkohol oder Zusatz von Essigsäure sich ausscheidet.

Digitized by Google

Kupferoxyd löst sich nicht in reiner Ammoniakflüssigkeit, wohl aber nach Zusatz von etwas Säure, sowie in Ammoniaksalzlösungen, z. B. Ammoniumcarbonat, zu einer tiefblauen Elüssigkeit.

Fette und fette Oele lösen Kupferoxyd und Kupfersalze und werden in Folge der Bildung von fettsauren Kupfersalzen grün gefärbt. Es ist dies in sanitärer Beziehung von Bedeutung.

In schmelzenden Glasflüssen löst das Kupferoxyd sich auf, indem es dieselben schön grün färbt. Dies war schon den Alten und den späteren Alchemisten bekannt und wurde zur Nachahmung von Smaragden benutzt. Jetzt wird es zur Herstellung grünen Glases und grüner Farben für Glas- und keramische Malerei benutzt.

5. Kupferoxydhydrat, Cuprihydroxyd, $Cu(OH)_2$, wird als hellblauer Niederschlag erhalten, wenn man die Lösung eines Kupfersalzes mit Alkali in der Kälte fällt. Selbst nach längerem Auswaschen hält derselbe fast stets etwas Alkali zurück. Wird der Niederscblag rasch ausgewaschen und im luftverdünnten Raume getrocknet, so kann er auf über 100° erhitzt werden, ohne Wasser zu verlieren. Der feuchte Niederscblag aber verliert schon unter 100° Wasser, also auch beim Erhitzen der Lösung, in welcher er entstanden ist, und geht in scbwarzes Hydroxyd $Cu(OH)_2 \cdot 2CuO$ über. BÖTTGER (39) empfiehlt, eine siedende Kupfervitriollösung mit Ammoniak zu versetzen, bis der entstehende grüne, körnige Niederschlag von basischem Salz eben anfängt, bläulich zu werden, dann denselben nach dem Auswaschen mit Natronlauge zu übergiessen. Man bekommt so ein schön himmelblaues Hydroxyd, das sich leicht auswaschen und bei mässiger Wärme unverändert trocknen lässt.

Eine Modification des Kupferhydroxyds entsteht nach PÉLIGOT (39), wenn viel Wasser in die durch Einwirkung von Ammoniak und Luft auf Kupfer erhaltene blaue Lösung gegossen wird, ferner durch Fällen einer sehr verdünnten Kupfersalzlösung mit Alkali, nachdem Ammoniak oder ein Ammoniaksalz zugesetzt worden ist, oder durch Zusatz von viel Wasser zu einer schwach ammoniakalischen Kupfernitratlösung. Der schön blaue, krystallinische Niederschlag widersteht der Einwirkung des siedenden Wassers.

Concentrirte Alkalien lösen etwas Kupferhydroxyd, indem sie sich blau färben. Durcb längeres Erwärmen wird aus der Lösung schwarzes Oxyd gefällt; Wasser bewirkt die Fällung von blauem Hydroxyd (PROUST).

Wenn eine Kupferoxydlösung bei Gegenwart eines Eisenoxydulsalzes gefällt wird, so wird das Kupferhydroxyd durch das Eisenbydroxydul zu Kupferoxydul reducirt. Auf Zusatz von Kupferhydroxyd zu einer Eisenvitriollösung scheidet sich ein röthlicher Niederschlag aus, welcber Kupferoxydul und basisches Ferrisulfat enthält:

$$2FeSO_4 + 2Cu(OH)_2 = Cu_2O \cdot H_2O + Fe_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot H_2O.$$

Durch Kochen mit überschüssigem Ferrosulfat wird der Niederschlag scbwarz und enthält alsdann metallisches Kupfer [BRAUN (40)].

Kupferhydroxyd löst sich mit Leichtigkeit in wässrigem Ammoniak zu einer tief blauen Flüssigkeit. Eine ähnliche Lösung erhält man nach PÉLIGOT, wenn man über Kupferdrehspäne, die sich in einem Trichter befinden, wiederholt concentrirte Ammoniakflüssigkeit fliessen lässt, so dass die Luft gehörig damit in Berührung kommt. Diese Lösung (SCHWEIZER'schen Reagens) hat nach SCHWEIZER (41) die Eigenschaft, Baumwolle, Filtrirpapier, überhaupt Cellulose aufzulösen. Säuren und Salze fällen aus der Lösung die Cellulose in chemisch unverändertem, aber desorganisirtem Zustande.

Kupferhydroxyd als solches oder mit andern Substanzen vermischt, wird als Farbstoff benutzt. Bremerblau oder Bremergrün ist ein lockeres, grünlich hellblaues Pulver, das auf verschiedene Weise hergestellt werden kann. Nach GENTELE (42) wird Kupfervitriollösung mit Kalilauge von 15° B. in schwachem Ueberschuss versetzt. Der grüne Niederschlag von Kupferhydroxyd und Kupfersulfat wird nach einmaligem Auswaschen mit Wasser behufs seiner Bläuung mit Kalilauge von 17° B., der soviel Potasche zugesetzt ist, dass sie 25° B. zeigt, in kleinen Antheilen versetzt, bis eine Probe die richtige Nuance zeigt. Dann wird das Alkali sorgfältig ausgewaschen und der Brei gepresst. An der Luft hält sich die Farbe, wird aber durch Schwefelwasserstoff geschwärzt und wird als Oelfarbe in Folge der Bildung von fettsaurem Kupfer bald grün. Kalk- oder Neuwiederblau ist ein Gemisch von Bremerblau und Gyps. Man stellt es durch Fällen einer mit Salmiak vermischten Kupfervitriollösung durch Kalkmilch her.

PAYEN's künstliches Bergblau *(cendres bleues)* (43), ein Gemisch von Kupferhydroxyd und kohlensaurem Kalk, wird dargestellt durch Umwandlung von Kupfervitriol mittelst Chlorcalciums in Kupferchlorid, Fällen der Lösung desselben mit Kalkmilch, wodurch grünes basisches Kupferchlorid ausgeschieden wird, Zerlegung des letzteren durch kohlensaures Kalium und Kalkmilch, wobei kohlensaures Calcium entsteht und das frei gewordene Aetzkali das Chlorid in blaues Kupferhydroxyd umwandelt.

6. Kupfersesquioxyd, Cu_2O , und Kupfersäure. Nach FREMY (44) wird Kupfer, welches eine geringe Menge Zink enthält, beim Schmelzen mit Salpeter lebhaft angegriffen, indem sich eine braune Masse bildet, die theilweise in Wasser löslich ist. Die Farbe der Lösung geht aus Rosa in Roth und Violett über, dann tritt plötzlich Entfärbung ein, und unter Entwicklung von Sauerstoff scheidet sich Kupferoxyd aus. Ebenso entsteht nach FREMY eine braune Lösung, die sich in gleicher Weise wie die vorige zersetzt, wenn Kupferhydroxyd mit unterchlorigsaurem Alkali behandelt wird.

Ferner entsteht eine rothe, sehr leicht unter Sauerstoff-Entwicklung zersetzliche Lösung, wenn Chlorgas durch Kalilauge, welche Kupferhydroxyd suspendirt enthält, geleitet wird [KRÜGER (45)].

Wenn man salpetersaures Kupfer zu in Wasser vertheiltem Chlorkalk setzt, so entsteht ein anfangs grünlicher, später carmoisinrother Niederschlag, der beim Stehen, Filtriren und Auswaschen unter Sauerstoffentwicklung blau wird. WALTER CRUM (46) hält denselben für eine Verbindung von Kalk mit Kupfersesquioxyd, während KRÜGER ihn als kupfersaures Calcium anspricht.

7. Kupferoxyduloxyd, Cu_3O_2 oder $(Cu_2O)_2 \cdot CuO$, entsteht nach FAVRE und MAUMENÉ (47), wenn man Kupferoxyd lange Zeit auf lebhafte Rothgluth erhitzt, wobei es 8·1 Proc. Sauerstoff verliert. Mit Säuren giebt die geschmolzene Masse Gemische von Cupro- und Cuprisalzen.

Nach SIEWERT (48) entsteht ein hydratisches Kupferoxyduloxyd, wenn eine Lösung von Kupferchlorür in Natriumthiosulfat mit einem grossen Ueberschuss von Ammoniak behandelt wird und das entstandene blaue Salz in der Wärme mit Kalilauge zersetzt wird. Der Niederschlag hat die Zusammensetzung $Cu_2O \cdot CuO \cdot H_2O$. Frisch bereitet ist das Hydrat in Salzsäure löslich und durch Alkali wieder fällbar.

Auf Zusatz von Ammoniak zu einer Lösung von Kupferchlorür in Chlornatrium scheidet sich nach einiger Zeit ein hellblaues Pulver aus, welches ein zweites Hydrat von der Formel $Cu_2O \cdot (CuO)_2 + 5H_2O$ darstellt.

Digitized by Google

8. Kupferdioxyd, Kupfersuperoxyd, CuO_2. THENARD hat dasselbe durch Behandeln von Kupferhydroxyd mit einer verdünnten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd bei 0° dargestellt. Das Hydroxyd wird zunächst grünlich, sodann gelb. Dann setzt man Wasser zu; sonst würde es sich unter Sauerstoffentwicklung zersetzen. Man wäscht es sorgfältig aus, trocknet zwischen Fliesspapier und im luftverdünnten Raum.

Der Körper entsteht nach THENARD auch durch Mischen einer Lösung von Kupfernitrat mit verdünntem Wasserstoffsuperoxyd unter Abkühlung auf 0° und Fällung mit Alkali.

Nach W. SCHMIDT (49) verwandelt gefälltes Mangansuperoxyd allmählich alles Kupfer einer Kupferoxydlösung in Superoxyd. Ebenso verhält sich Bleisuperoxyd.

BÖTTGER hat das Superoxyd durch Behandlung von Kupferhydroxyd mit unterchlorigsaurem Natrium erhalten.

Wenn Wasserstoffsuperoxydwasser zu einer Lösung von Kupferammoniumsulfat gesetzt wird, so entwickelt sich lebhaft Sauerstoff, und es bildet sich ein olivengrüner Niederschlag, der nach dem Trocknen die Zusammensetzung $CuO_2 \cdot H_2O$ zeigt [WELTZIEN (50)].

Das Kupferdioxyd ist gelbbraun. Bei 100° zersetzt es sich. In feuchtem Zustande, besonders bei Gegenwart von Alkali, tritt die Zersetzung bei gewöhnlicher Temperatur ein. Mit Säuren bildet es Cuprisalze und Wasserstoffsuperoxyd.

Verbindungen mit Schwefel, Selen und Tellur.

1. Kupfersulfür, Cuprosulfid, Cu_2S. Diese dem Kupferoxydul entsprechende Verbindung kommt in der Natur in grosser Menge als Kupferglanz oder Chalkosin vor. In Verbindung mit Schwefeleisen bildet es das Buntkupfererz, $3Cu_2S \cdot Fe_2S_3$, und den Kupferkies, $Cu_2S \cdot Fe_2S_3$.

Es bildet sich, wenn man 4 Thle. fein zertheiltes Kupfer und 1 Thl. Schwefel zusammenreibt. Dabei entwickelt sich so viel Wärme, dass Erglühen eintreten kann. Kupfer verbrennt in Schwefeldampf unter starker Lichtentwicklung zu Sulfür. Auch durch wiederholtes starkes Zusammenpressen von Kupfer und Schwefel tritt Verbindung der Elemente ein [W. SPRING (51)].

Ferner entsteht es durch Reduction von Kupfersulfat mittelst Kohle oder Wasserstoff. Ein jedes Kupfersalz, das mit einem Ueberschuss von Schwefel im Wasserstoffstrom erhitzt wird, liefert Cuprosulfid (H. ROSE).

Aus Kupfersalzlösungen wird es durch Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Alkalibicarbonat und in einer Temperatur von 200° gefällt. Der schwarze, amorphe Niederschlag ist an der Luft unveränderlich und wird von Säuren nicht angegriffen [DE SÉNARMONT (52)]. Nach PICKERING ist der schwarze Körper, der sich beim Beginn der Einwirkung von Schwefelsäure auf Kupfer bildet, Kupfersulfür.

Eigenschaften. Der natürlich vorkommende Kupferglanz krystallisirt in rhombischen Prismen von bleigrauer Farbe und schwarzem Strich; seine Härte ist 2·5 bis 3, sein Vol.-Gew. 5·5 bis 5·8. Das künstlich dargestellte Sulfür krystallisirt in regelmässigen Octaëdern (MITSCHERLICH) von dem Vol.-Gew. 5·9775 (KARSTEN).

Wasserstoffgas reducirt das Cuprosulfid nicht, Wasserdampf greift es erst bei Weissgluth an unter Bildung von metallischem Kupfer (REGNAULT). Phosphorwasserstoff bildet damit bei Rothgluth Phosphorkupfer und Schwefelwasserstoff. Chlor wirkt in der Wärme langsam ein. Bei Gegenwart von Kohle wird durch Aetzalkali die Hälfte des Sulfürs zu Metall reducirt und die andere Hälfte verbindet sich mit dem entstandenen Alkalisulfid. Ein Gemisch von kohlensaurem

Natrium und Kohle zersetzt es völlig in hoher Temperatur; ebenso Kaliumnitrat. Mit Silbernitrat zersetzt es sich nach der Gleichung:
$Cu_2S + 4AgNO_3 = 2Cu(NO_3)_2 + Ag_2S + 2Ag$ [HEUMANN (53), R. SCHNEIDER (54)].

Mit Bleiglätte geschmolzen, entwickelt es schweflige Säure unter Bildung von Kupferoxydul:

$$Cu_2S + 3PbO = Cu_2O + SO_2 + 3Pb.$$

Wenn es mit Kupferoxyd erhitzt wird, so entsteht je nach den Mischungsverhältnissen entweder Kupferoxydul oder Kupfermetall.

$$Cu_2S + 2CuO = 4Cu + SO_2,$$
$$Cu_2S + 6CuO = 4Cu_2O + SO_2.$$

Unter den Doppelsulfiden des Kupfersulfürs sind die mit Schwefeleisen als Mineralien und Hüttenprodukte wichtig.

Der Kupferkies oder Chalkopyrit, Cu_2S, Fe_2S_3, krystallisirt in quadratischen Oktaëdern von Messingfarbe und Metallglanz; Härte 3·5 bis 4; Vol.-Gew. 4·1 bis 4·3. Salpetersäure löst das Mineral unter Abscheidung von Schwefel. Es ist das am häufigsten vorkommende Kupfererz.

Das Buntkupfererz, Philippsit, $3Cu_2S \cdot Fe_2S_3$, bildet metallisch glänzende Würfel, kupferroth bis tombakbraun; Härte 3, Vol. Gew. 4·4 bis 5·1. Das Mineral wurde von WÖHLER (55) durch Schmelzen von 36 Thln. Kupfer und 10·5 reducirtem Eisen mit überschüssigem Schwefel unter einer Kochsalzdecke künstlich dargestellt. Cuban ist ein messinggelbes Mineral von der Zusammensetzung $Cu_2S \cdot 2FeS \cdot Fe_2S_3$.

2. Kupfersulfid, Cuprisulfid, CuS, kommt in der Natur als Covellin in indigblauen Massen vor.

Man erhält das Kupfersulfid durch Fällen von Kupfersalzen durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium. Der Niederschlag ist sehr leicht oxydirbar. Beim Behandeln von pulverförmigem Kupfersulfür mit conc. Salpetersäure erhält man ein grünes Pulver von Kupfersulfid. Ferner entsteht es durch Zusammenschmelzen von Kupfersulfür und Schwefel; die Masse hat die indigblaue Farbe des Covellins. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Kupfer bei Temperaturen zwischen 170 und 220° bleibt ein unlöslicher Rückstand, der aus Kupfersulfid und Schwefel besteht.

Eigenschaften. Der Covellin krystallisirt in hexagonalen Prismen, kommt aber gewöhnlich derb vor. Seine Härte ist 1·5 bis 2; sein Vol. Gew. 3·8 bis 4·6. Die Dichtigkeit des gefällten Kupfersulfids ist 4·1634 (KARSTEN).

Kupfersulfid löst sich in siedender Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas zu Kupferchlorür. Salpetersäure löst es unter Abscheidung von Schwefel. Es löst sich nicht in siedender verdünnter Schwefelsäure, welche $\frac{1}{5}H_2SO_4$ enthält [A. W. HOFMANN (56)]. Es löst sich völlig in Cyankalium, in geringem Maasse in Schwefelammonium, fast garnicht in Schwefelnatrium. Daher ist letzteres als Reagens in der Analyse zur Behandlung der durch Schwefelwasserstoff gefällten Sulfide dem Schwefelammonium vorzuziehen, wenn Kupfer zugegen ist.

Nach DEBRAY (57) kann schwefelmolybdänsaures Alkali Kupfersulfid auflösen, wobei ein bestimmtes Sulfomolybdat entsteht, welches in Schwefelammonium löslich ist. Beim Kochen der Lösung scheidet sich das Kupfer-Ammoniumsulfomolybdat aus.

In feuchtem Zustande oxydirt das Schwefelkupfer sich leicht zu Kupfersulfat.

Im Wasserstoffstrom erhitzt, entwickelt es bei 200° Schwefelwasserstoff. Bei 260° geht es in Kupfersulfür über, bei 600° wird dies unter erneuter Schwefelwasserstoff-Entwicklung zu Metall reducirt. Kohlenoxydgas bewirkt die Reduction

Digitized by Google

zu Kupfersulfür bei 130—150°. Die Reduction des letzteren vollzieht sich erst nach anhaltendem Glühen bei 300—350°.

Wenn das Kupfersulfid in einem auf dasselbe nicht einwirkenden Gase geglüht wird, so sublimirt die Hälfte des Schwefels, und es bleibt Kupfersulfür [Döbereiner (58)].

3. Kupferpolysulfide. Durch Mischen von Kaliumdi-, tri- oder tetrasulfid mit der Lösung eines Kupfersalzes hat Berzelius leberbraune Niederschläge erhalten, welche in Kaliumcarbonat löslich sind; ebenso Schiff (59) vermittelst Ammoniumpentasulfids und Kupfersalz. Nach Peltzer (60) geben Kupferlösungen bei Gegenwart von Natriumthiosulfat und Ammoniak auf Zusatz einer geringen Menge von Ammoniumsulfhydrat einen im Ueberschuss des Reagens löslichen, braunen, dann orangegelben Niederschlag, welcher CuS_3 enthält. Auf Zusatz einer verdünnten ammoniakalischen Lösung von Kupfervitriol zu einer concentrirten von Mehrfach-Schwefelammonium, bis der Niederschlag sich nicht mehr auflöst, erhält man eine Flüssigkeit, aus der bei Luftabschluss sich kleine granatrothe Nadeln abscheiden, deren Zusammensetzung wahrscheinlich $CuS_3 \cdot (NH_4)_2S$ ist. Diese Verbindung oxydirt sich leicht, Kalilauge entwickelt daraus Ammoniak, Säure Schwefelwasserstoff.

4. Kupferoxysulfide. Bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Kupfer bildet sich ein schwarzer, unlöslicher Niederschlag, der ausser Schwefelkupfer nach Maumené (23) noch drei Oxysulfide enthält: $CuO \cdot 2Cu_2S$, ferner $CuO \cdot 2CuS$ und $CuO \cdot CuS$. Nach Pickering (s. oben) enthält der Rückstand nur Kupfersulfid und freien Schwefel.

Gefälltes Kupfersulfid entfärbt, wie Pelouze (62) angiebt, verdünnte Cuprisalzlösungen. Bei Gegenwart von Ammoniak tritt die Aufnahme des Oxyds durch das Sulfid sehr rasch ein. Wenn man bei 75—80° und in Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Ammoniak und Kupfersalz operirt, so ist die Zusammensetzung des schwarzen Niederschlags constant $CuO \cdot 5CuS$. Bei 95—100° nimmt dies Oxysulfid noch mehr Kupferoxyd auf, und es bleibt die farblose Lösung eines Oxydulsalzes.

5. Kupferselenür, Cuproselenid, Cu_2Se, kommt natürlich in silberglänzenden Massen vom Vol.-Gew. 6·71 vor; das Mineral hat den Namen Berzelin.

Man bereitet es durch Glühen von Kupfer und Selen, oder durch Erhitzen von Cupriselenid bei Luftabschluss (Berzelius). Nach Parkman (61) bildet es sich auch beim Erhitzen einer Kupferoxydsalzlösung mit schwefliger Säure und rothem Selen.

6. Kupferselenid, Cupriselenid, CuSe, wird aus Kupfervitriollösung durch Einleiten von Selenwasserstoff gefällt (Berzelius) in Form schwarzer, beim Trocknen grünlich werdender Flocken, die durch Reiben Metallglanz annehmen. Little (63) hat es in krystallinischen Massen vom Vol.-Gew. 6·665 durch Erhitzen von Kupferblech im Selendampf erhalten. Beim Glühen verliert das Selenid die Hälfte seines Selengehalts und geht in Kupferseleniür über.

7. Kupfertellurid, Cupritellurid, CuTe. Durch Erhitzen von Kupfer und Tellur hat Berzelius ein blassrothes Pulver erhalten. Nach Parkman entsteht durch Kochen einer Lösung von Kupferacetat in Gegenwart von gefälltem Tellur die Verbindung Cu_2Te_3 als schwarzes Pulver. In der Kälte bildet sich bei Gegenwart von schwefliger Säure ein schwarzer Niederschlag von CuTe.

Digitized by Google

Verbindungen mit Wasserstoff, Stickstoff, Phosphor, Arsen und Silicium.

Wasserstoffkupfer, Cu_2H_2. Diese von WURTZ (64) entdeckte Verbindung entsteht durch Einwirkung von unterphosphoriger Säure auf ein Kupfersalz. Man löst 1 Thl. Bariumhypophosphorit in Wasser und fällt den Baryt genau mit Schwefelsäure aus. Zum Filtrat setzt man 0·8 Thle. einer kalt gesättigten Kupfervitriollösung. Man erhitzt bis auf nahe 70°. Es bildet sich zunächst ein Cuprosalz, dann Wasserstoffkupfer als kermesbraunes Pulver. Jetzt muss das Gefäss abgekühlt und der Niederschlag in einer sauerstofffreien Atmosphäre filtrirt und ausgewaschen werden.

Trocknes Wasserstoffkupfer zersetzt sich bei 50°. In feuchtem Zustande ist es beständiger. An der Luft verwandelt es sich in gelbes Cuprohydroxyd. Im Chlorgas entzündet es sich. Salzsäure entwickelt damit lebhaft Wasserstoffgas, indem sich Cuprichlorid bildet. POGGENDORFF (6) hat denselben Körper durch Elektrolyse einer verdünnten Kupfersulfatlösung erhalten und SCHÜTZENBERGER (66) durch Einwirkung von Natriumhydrosulfit auf Kupfervitriollösung in der Kälte.

Stickstoffkupfer. Wenn Kupfer im Stickstoffgas geglüht wird, so nimmt es nicht an Gewicht zu. Ebenso wenig beim Glühen in Ammoniakgas. Dieses wird indess in Stickstoff und Wasserstoff zersetzt, und das Kupfer wird porös und spröde, während sein Vol.-Gew. auf 5·5 herabsinkt. DESPRETZ (67) glaubt, es habe sich vorübergehend Stickstoffkupfer gebildet.

Man erhält indess eine bestimmte Verbindung von Stickstoff und Kupfer, Cu_6N_2, wenn gefälltes Kupferoxyd im Ammoniakgasstrom auf 250° erhitzt wird. Dabei wird Wasserdampf und Stickstoff entwickelt. Diese Umwandlung des Kupferoxyds ist niemals ganz vollständig. Bei zu hoher Temperatur bildet sich Metall. Beigemengtes Kupferoxydul kann durch ein Gemenge von wässrigem und kohlensaurem Ammoniak entfernt werden [BERZELIUS (68), SCHRÖTTER (69)].

Das Stickstoffkupfer ist ein dunkelolivgrünes Pulver, das bei 300° unter Lichtentwicklung sich in Stickstoff und Kupfer zersetzt. Das mit Ammoniak gereinigte Nitrid zersetzt sich schon bei niedrigerer Temperatur explosionsartig. Salzsäuregas zersetzt es in Kupferchlorür und Salmiak.

$$Cu_6N_2 + 8HCl = 3Cu_2Cl_2 + 2NH_4Cl.$$

Im Chlorgas erhitzt, liefert es Kupferchlorid und Stickstoff. Schwefelsäure und Salpetersäure wirken heftig ein. Nach GROVE (70) bildet sich bei der Elektrolyse einer Salmiaklösung auf dem negativen Kupferpole ein brauner Niederschlag von Stickstoffkupfer.

Phosphorkupfer. Kupfer und Phosphor lassen sich in allen Verhältnissen vereinigen; indessen sind einige bestimmt definirte Kupferphosphide bekannt.

Dicuprophosphid, Cu_2P_2, entsteht nach H. ROSE (71), wenn $\frac{2}{3}$-gesättigtes Kupferphosphat im Wasserstoffstrome stark geglüht wird; es bildet ein graues, krystallinisches Pulver.

BERZELIUS hat durch Zusammenbringen von Phosphor mit glühenden Kupferfeilspänen ein Phosphid mit 20% Phosphor erhalten. Nach anhaltendem Glühen desselben unter einer Schicht geschmolzenen Glases bleibt eine Verbindung mit 7% Phosphor. Aus dieser haben CHAMPION und PELLET durch vorsichtiges Erhitzen mit rothem Phosphor das Phosphid Cu_2P_2 (mit 32·8% Phosphor) dargestellt.

Nach SIDOT besteht der metallische Niederschlag, der sich auf in Kupfersulfat eingetauchten Phosphorstangen bildet, aus Kupfer und Kupferphosphid.

Auch durch Erhitzen eines Gemisches von saurem phosphorsaurem Calcium, Kupferoxyd und Kohle erhält man ein Phosphid.

EMMERLING hat durch Erhitzen von Kupfer mit überschüssigem Phosphor in zugeschmolzenen Röhren eine metallische Masse vom spec. Gew. 9·14, welche der Formel Cu_2P_2 entspricht, erhalten.

Tricuprophosphid, Cu_3P_2, entsteht nach H. ROSE (71) als schwarze Masse, wenn über gelinde erwärmtes Kupferchlorid Phosphorwasserstoffgas geleitet wird. Es bildet sich auch durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf die Lösung eines Kupfersalzes. Obwohl die nach beiden Methoden erhaltenen Phosphide dieselbe Zusammensetzung haben, zeigen sie doch verschiedene Eigenschaften. Das erstere ertheilt der Löthrohrflamme die Phosphorfärbung, das zweite nicht. Jenes verliert beim Erhitzen im Wasserstoffstrome die Hälfte seines Phosphorgehaltes, ist unlöslich in Salzsäure, dies löst sich in Salzsäure unter Entwicklung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas, sowie in siedender Schwefelsäure unter Entwicklung von schwefliger Säure. Salpetersäure oxydirt den Phosphor beider Varietäten zu Phosphorsäure.

Nach BÖTTGER entsteht noch eine dritte Art Cu_3P_2 durch Kochen von gelbem Phosphor mit Kupfervitriollösung. Man wäscht das entstandene grauschwarze Pulver mit einer Lösung von Kaliumdichromat, die mit Schwefelsäure angesäuert ist, wodurch basisches Kupferphosphat entfernt wird. Dies Phosphid löst sich in Salzsäure unter Entwicklung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff und Bildung von Kupferchlorür. Mit gepulvertem Cyankalium gemischt und nach Benetzen des Gemisches mit Wasser, entwickelt es selbstentzündlichen, bei Anfeuchten mit 80proc. Weingeist nicht selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff.

Ein Hexacuprophosphid, Cu_6P_2, hat H. ROSE durch Erhitzen von Cuprosulfid, -oxyd oder -chlorid in Phosphorwasserstoff dargestellt:

$$3Cu_2Cl_2 + 2PH_3 = Cu_6P_2 + 6HCl.$$

Dasselbe entsteht auch durch Erhitzen von Triphosphid, Cu_3P_2, im Wasserstoffstrome oder durch Ueberleiten von Phosphordampf über rothglühendes Kupfer. Es ist ein stahlgraues bis schwarzes Pulver vom Vol.-Gew. 6·75, fast unlöslich in Salzsäure, leicht löslich in Salpetersäure.

Arsenkupfer. In der Natur kommen mehrere Verbindungen von Kupfer und Arsen vor: Der Domeykit, Cu_6As_2, ist derb, metallglänzend, silberweiss bis stahlgrau, vom Vol.-Gew. 7—7·5 und Härte 3—3·5. Seltener ist der Whitneyit, $Cu_{18}As_2$, und der Algodonit, $Cu_{12}As_2$.

Auch auf künstlichem Wege hat man mehrere Kupferarsenide dargestellt.

Durch Glühen eines Gemisches von 1 Thl. Kupfer mit 2 Thln. Arsenigsäureanhydrid, 2 Thln. Soda und 1 Thl. Stärkemehl erhält man nach PERCY eine harte, spröde Legirung. BERTHIER hat durch Zusammenschmelzen dieser Verbindung mit 4 Thln. Kupfer eine röthlichgraue Legirung erhalten.

Gleiche Theile Kupferfeile und Arsen liefern beim Erhitzen ohne Feuererscheinung weissgraues, sprödes Arsenkupfer von der Zusammensetzung Cu_4As_2 (GEHLEN).

Eine ähnliche Legirung, der weisse Tombak, wird durch Zusammenschmelzen von 10 Thln. Kupferfeile, 20 Thln. Arsenik und 60 Thln. schwarzem Fluss dargestellt. Ein geringer Zusatz dieser Masse zu Messing macht dasselbe hell, hart und sehr politurfähig.

Durch Fällen einer Lösung von arseniger Säure in Salzsäure mittelst eines

Digitized by Google

Kupferblechs erhält man einen grauen Niederschlag, der nach dem Erhitzen im Wasserstoffstrom die Zusammensetzung Cu_6As_2 zeigt [REINSCH (74), LIPPERT (75)].

Wenn trocknes Arsenwasserstoffgas über Kupferchlorid oder in eine wässrige Lösung eines Kupfersalzes geleitet wird, so entsteht nach KANE (76) ein Niederschlag von schwarzem Cu_3As_2.

$$3CuCl_2 + 2AsH_3 = Cu_3As_2 + 6HCl.$$

Antimonkupfer s. pag. 303.

Kieselkupfer. BERZELIUS hat ein Kupfersilicid durch heftiges Glühen von Kupfer, Kieselsäure und Kohle dargestellt.

Nach STE. CLAIRE-DEVILLE und CARON (72) entsteht eine sehr harte, spröde, weisse Legirung mit 18% Si, wenn man 3 Thle. Fluorkieselkalium, 1 Thl. Natrium und 1 Thl. Kupferspäne zusammenschmilzt.

Die Siliciumkupferlegirung mit 4·8% Si ist hellbronzefarbig, härter als gewöhnliche Bronze, dehnbar und sehr zäh.

WINKLER (73) giebt an, dass ein Gehalt von 2·5% Si die Eigenschaften des Kupfers nicht erheblich ändere, von 10% die Härte sehr vermehre und von 50% dasselbe stahlhart und leicht zerreiblich mache.

Verbindungen mit den Halogenen.

1. Kupferchlorür, Cuprochlorid, Cu_2Cl_2. Dieser Körper wurde von BOYLE entdeckt, als er Quecksilberchlorid mit Kupferfeilspänen in einer Retorte erhitzte. Die nach dem Erkalten in der Retorte vorhandene geschmolzene Masse war bernsteinfarben und wurde von BOYLE Kupferharz *(resina cupri)* genannt.

Man stellt das Chlorür gewöhnlich durch Reduction des Kupferchlorids dar. Nach PROUST verliert dieses durch lang andauerndes Erhitzen die Hälfte seines Chlorgehalts. Man kann die Reduction auch mittelst Zinnchlorür oder Phosphor, Aether oder Zucker ausführen (PROUST).

Ferner entsteht das Chlorür durch Digestion eines Gemisches von Kupferchlorid und Salzsäure mit Kupferblech bei Abschluss der Luft. Man ändert das Verfahren zweckmässig so ab, dass man Kupfer mit concentrirter Salzsäure erhitzt, der man nach und nach eine zur Lösung des Kupfers unzureichende Menge Salpetersäure zusetzt. Nach längerem Kochen entfärbt sich die braune Flüssigkeit und lässt beim Erkalten das Kupferchlorür in Tetraëdern ausfallen.

Oder man setzt dem Gemisch von Kupfer und Salzsäure Kaliumchlorat zu, bis fast alles Kupfer gelöst ist und giesst dann die Lösung in Wasser (LUPTON, Chem. News 30, pag. 322).

Wenn man einer Lösung von Kupferchlorid Alkalisulfit zusetzt, so fällt zunächst gelbes Kupfersulfit, welches sich alsbald in weisses Kupferchlorür verwandelt (PÉAN DE ST. GILLES):

$$2CuCl_2 + 2K_2SO_3 = Cu_2Cl_2 + 2KCl + K_2SO_4 + SO_2.$$

Durch Lösen von Kupferoxydul oder Kupferoxyd und Kupfer in concentrirter Salzsäure bei Luftabschluss bildet sich ebenfalls Chlorür.

HEUMANN (77) empfiehlt, ein Gemisch von 14·2 Thln. Kupferoxyd und 7 Thln. Zinkstaub in Salzsäure einzutragen. Man bringt die gelbbraune Flüssigkeit in ein Gefäss, das mit Wasser voll gefüllt und verstopft wird. Das Kupferchlorür scheidet sich dann als weisses Pulver aus.

Wenn über rothglühendes Kupfer trocknes Chlorwasserstoffgas geleitet wird, so destillirt nach WÖHLER (78) farbloses Kupferchlorür ab.

Das durch Fällung dargestellte Kupferchlorür ist sehr leicht veränderlich.

Digitized by Google

Am Licht und an der Luft färbt es sich bald blauschwarz. Nach ROSENFELD (79) wird es durch Waschen mit Eisessig beständiger. In Wasser ist es fast unlöslich, desgleichen in verdünnter Schwefelsäure. Aus der Lösung in heisser concentrirter Salzsäure krystallisirt es beim Erkalten in farblosen Oktaëdern, die am Lichte blau werden (MITSCHERLICH). Diese Krystalle scheiden sich auch bei der Elektrolyse einer salzsauren Kupferchlorürlösung unter Benutzung von Kupferblechen als Elektroden am positiven Pol ab (BÖTTGER).

Das Volumgewicht des krystallisirten Kupferchlorürs beträgt 3·7 nach SCHIFF. Es schmilzt etwas unter der Glühhitze und verflüchtigt sich zwischen 954 und 1032° [CARNELLEY und WILLIAMS (80)]. Die Dampfdichte ist von V. MEYER und C. MEYER (81) bei 1560° (in einem PERROT-Ofen) zu 7·05 bestimmt worden. Die Molecularformel Cu_2Cl_2 entspricht der Zahl 6·84

Bei Glühhitze wird es durch Wasserstoff sowie durch Phosphorwasserstoft reducirt. Eisen reducirt es bei Gegenwart von Wasser zu Kupfer, indem sich Eisenchlorür bildet. An der Luft oxydirt es sich zu grünem Kupferoxychlorid.

Das Kupferchlorür löst sich in Kochsalzlösung sowie in wässrigem Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit, die an der Luft blau wird. Mit Natriumthiosulfat entsteht eine gelbe Lösung, die durch Kochen nicht verändert wird. Die Mineralsäuren fällen keinen Schwefel aus dieser Lösung. Durch längere Einwirkung der Wärme scheidet sich aber Schwefelkupfer aus ohne Entwicklung von schwefliger Säure [WINKLER (82)].

Kohlenoxyd und Kupferchlorür. Kohlenoxyd wird von einer Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure oder in Ammoniak in grosser Menge absorbirt, wie LEBLANC zuerst beobachtet hat, und in mässiger Wärme oder im luftverdünnten Raume lässt die Lösung das Kohlenoxyd wieder entweichen.

BERTHELOT (83) hat die Verbindung krystallisirt erhalten, indem er eine Lösung von Kupferchlorür in concentrirter Salzsäure mit Kohlenoxyd gesättigt, die Lösung in zwei Hälften getheilt und das durch Wärme aus dem einen Theil entwickelte Kohlenoxydgas in die andere Hälfte geleitet hat. Es scheiden sich dann glänzende Blättchen aus, welche die Zusammensetzung $4Cu_2Cl_2 \cdot 3CO + 7H_2O$ haben. Der Körper verändert sich rasch an der Luft unter Verlust von Kohlenoxydgas. BERTHELOT glaubt ihm deshalb die Formel $Cu_2Cl_2 \cdot CO + H_2O$ geben zu müssen. Die saure oder ammoniakalische Kupferchlorürlösung wird in der Gasanalyse zur Bestimmung des Kohlenoxyds benutzt.

Das Kupferchlorür verbindet sich auch mit den Kohlenwasserstoffen und Alkoholen der Acetylenreihe (s. Bd. I, pag. 28).

Phosphorwasserstoff und Kupferchlorür. RIBAN (84) hat gefunden, dass eine salzsaure Kupferchlorürlösung Phosphorwasserstoff absorbirt, wobei sich farblose Nadeln von Cuprodiphosphoniumchlorid, $Cu_2Cl_2 \cdot 2PH_3$ oder $P_2H_6Cu_2 \cdot Cl_2$ ausscheiden. An der Luft zersetzt sich die Verbindung alsbald unter Abgabe von Phosphorwasserstoff, ebenso durch Wärme oder Einwirkung von Wasser, indem schwarzes Kupferphosphid, Cu_3P_2, entsteht. Die Lösung bleibt am Licht unverändert und kann zur Darstellung von reinem Phosphorwasserstoffgas benutzt werden. Auch zur quantitativen Bestimmung des Phosphorwasserstoffs kann man die saure Kupferchlorürlösung benutzen.

Kalium-Kupferchlorür. Dieses Doppelchlorür bildet grosse, regelmässige Oktaëder von der Zusammensetzung $Cu_2Cl_2 \cdot 4KCl$ und wird nach MITSCHERLICH (85) erhalten, indem man bei Siedehitze Kupferchlorür in Chlorkaliumlösung auflöst und die Lösung erkalten lässt.

Digitized by Google

2. **Kupferchlorid, Cuprichlorid**, $CuCl_2$, bildet sich durch Einwirkung von Chlor im Ueberschuss auf metallisches Kupfer oder Kupferchlorür als braunes Sublimat oder als braungelbes Pulver, wenn das wasserhaltige Chlorid erhitzt wird.

Beim Glühen verliert es Chlor und geht zunächst in Cupro-Cuprichlorid, dann in Cuprochlorid über. Phosphorwasserstoff verwandelt es in Phosphorkupfer; Schwefelsäure löst es unter Salzsäure-Entwicklung.

Das **wasserhaltige Kupferchlorid** entsteht aus dem wasserfreien Salz durch Wasseraufnahme an der Luft, durch langdauernde Einwirkung von Salzsäure auf Kupfer in Gegenwart von Luft, durch Auflösen von Kupferoxyd oder -Carbonat in Salzsäure, durch Lösen von Kupfer in Königswasser, durch Mischen der Lösungen von Kupfersulfat und Kochsalz, aus welchem Gemisch beim Concentriren zuerst Natriumsulfat, dann Kupferchlorid krystallisirt.

Das Salz krystallisirt in grünen, rhombischen Prismen von $CuCl_2 + 2H_2O$; dieselben verlieren ihr Krystallwasser nach GRAHAM (86) bei 200°, nach GLADSTONE und VOGEL bei 100°. Mit wenig Wasser giebt das Salz eine dunkelbraune, mit mehr Wasser eine smaragdgrüne Lösung, die bei weiterem Verdünnen blassblau wird. Die blaue Lösung enthält nach RÜDORFF das Hydrat $CuCl_2 + 12H_2O$, die grüne das Hydrat $CuCl_2 + 4H_2O$. Der Uebergang des einen Salzes in das andere findet nicht nur durch Veränderung der Concentration der Lösung bei gleichbleibender Temperatur statt, sondern auch, wie DE COPPET (87) gezeigt hat, durch Veränderung der Temperatur, ohne dass die Concentration der Lösung geändert wird. Eine Lösung von 60 Thln. $CuCl_2$ in 100 Thln. Wasser ist bei 21° rein grün, bei 0° bläulich, bei −23° rein blau; eine 14·5proc. Lösung ist bei 10·5° blau, bei 50° grün.

Nach FRANZ (88) ist das Vol.-Gew. der Lösungen bei 17·5°, bezogen auf wasserfreies Salz:

5%	1·0455	15%	1·1565	25%	1·2918	35%	1·4447
10%	1·0920	20%	1·2223	30%	1·3618	40%	1·5284

Phosphor, Quecksilber, Silber, Zinnchlorür, Zucker reduciren Kupferchlorür aus der Lösung des Chlorids, ebenso Eisenoxydul; bei einem Ueberschuss desselben geht die Reduction aber weiter bis zu metallischem Kupfer, welches sich als Spiegel abscheidet [STERRY HUNT (89)]. Kupferchlorid ist auch in Alkohol löslich, die weingeistige Lösung verbrennt mit schön grüner Flamme.

Ammonium-Kupferchlorid, $CuCl_2 \cdot 2NH_4Cl + 2H_2O$, krystallisirt aus den gemischten Lösungen beider Componenten beim Verdunsten in blauen Quadratoktaëdern [MITSCHERLICH (90), GRAHAM (86)]. Durch Sättigen einer Lösung von Kupferoxyd in Salzsäure mit Ammoniak erhielten CAP und HENRY (91) blaue Oktaëder mit 1 Mol. Krystallwasser. Bei 110—120° verliert das Salz sein Krystallwasser, in noch höherer Temperatur zersetzt es sich.

Ueber die Verbindungen des Kupferchlorids mit Ammoniak s. unten.

Kalium-Kupferchlorid wird wie das Chlorammoniumdoppelsalz erhalten und entspricht demselben krystallographisch und seiner Zusammensetzung nach.

3. **Kupferoxychloride.** Man kennt verschiedene basische Cuprichloride.

1. Wenn eine Lösung von Kupferchlorid unvollständig (zu $\frac{3}{4}$) mit Kalilauge gefällt wird, so bleibt Kaliumkupferchlorid in Lösung, und der blaugraue Niederschlag ist **zweifach basisches Kupferchlorid**, $CuCl_2 \cdot 2CuO + 4H_2O$. Die Verbindung verliert das Wasser bei 260° und wird schwarz. Beim Befeuchten der wasserfreien Verbindung mit Wasser entsteht das schön grüne Trihydrat,

$CuCl_2 \cdot 2CuO + 3H_2O$, welches bei 138° in $CuCl_2 \cdot 2CuO + H_2O$, ein chokoladebraunes Pulver, übergeht [KANE (92)].

2. Das dreifach basische Kupferchlorid kommt in der Natur vor als Atakamit. Die rhombischen, schön grünen Krystalle haben die Zusammensetzung $CuCl_2 \cdot 3CuO + 4H_2O$. DEBRAY (93) hat dies Mineral künstlich dargestellt durch Erhitzen von unlöslichem dreibasischem Kupfernitrat mit concentrirter Kochsalzlösung auf 200° oder durch Erhitzen von ammoniakalischem Kupfersulfat mit überschüssiger Kochsalzlösung auf 100°. FRIEDEL (94) hat durch Erhitzen einer Lösung von Eisenchlorid mit darin suspendirtem Kupferoxydul auf 250° Atakamit erhalten.

Dieselbe Verbindung entsteht als schleimiger, grüner Niederschlag, wenn aus einer Kupferchloridlösung genau der ganze Kupfergehalt mit Aetzkali gefällt wird, ferner wenn eine Kupferchloridlösung mit Kupferhydroxyd digerirt wird. Die Bildungswärme des Atakamits beträgt nach BERTHELOT 13 Cal., ist also nicht unbeträchtlich, und dies erklärt es, weshalb diese Verbindung bei einer grossen Zahl von Reactionen entsteht. Dies Oxychlorid wird aus Kupferchloridlösungen gefällt durch die Acetate von Kalium, Natrium, Ammonium, Barium, Calcium, Magnesium, Mangan, Nickel, Kobalt, Zink und Cadmium, und umgekehrt liefern die Chloride dieser Metalle mit Kupferacetat auch Atakamit (CASSELMANN).

Der Atakamit von Cobija hat nach den Analysen von BERTHIER, sowie von FIELD die Formel $CuCl_2 \cdot 3CuO + 6H_2O$.

Wenn man eine siedende Lösung von Kupfersulfat und Kochsalz mit einer zur völligen Ausfällung nicht ganz genügenden Menge Ammoniak versetzt, so bildet sich ein grünlich blauer Niederschlag von $2(CuCl_2 \cdot 3CuO) + 7H_2O$. Fällt man statt mit Ammoniak mit Kali, so hat der Niederschlag die Zusammensetzung $2CuCl_2 \cdot 7CuO + 9H_2O$ [REINDEL (95)].

Wenn gefälltes Kupferhydroxyd mit Salmiaklösung erwärmt wird, so wird es grün und nach dem Abdampfen und Behandeln des Rückstands mit Wasser bleibt ein unlösliches, apfelgrünes Pulver zurück von der Formel $2(CuCl_2 \cdot 3CuO) + 9H_2O$, das in Salpetersäure sowie in Ammoniak löslich ist.

Das dreifach basische Kupferchlorid wird als Malerfarbe (Braunschweiger Grün) benutzt und technisch hergestellt, indem man Kupferblechschnitzel, die mit Salzsäure oder Salmiaklösung befeuchtet sind, der Luft aussetzt.

3. Durch Zersetzen von Kupferchlorid-Ammoniak, $CuCl_2 \cdot 4NH_3$, mit viel Wasser bleibt ein grünlich blaues Pulver, das beim Trocknen braun wird und die Zusammensetzung $CuCl_2 \cdot 4CuO + 6H_2O$ besitzt (KANE).

4. Ein sechsbasisches Kupferoxychlorid, $CuCl_2 \cdot 6CuO + 9H_2O$, hat NEUMANN durch Kochen einer wässrigen Ammonium-Kupferchloridlösung erhalten. Es ist ein grünes Pulver, welches beim Kochen schwarz wird, löslich in Essigsäure.

Auf die Eigenschaft des Kupferchlorids, bei beginnender Rothgluth die Hälfte seines Chlorgehaltes abzugeben, hat man eine technische Chlordarstellung gegründet. VOGEL (98) schlug 1855 vor, das dabei entstehende Kupferchlorür durch den Luftsauerstoff in Kupferoxychlorid und dieses durch Salzsäure wieder in Kupferchlorid umzuwandeln. Nach einem englischen Patent von LAURENT vom Jahre 1860 soll das eingedampfte Kupferchlorid, mit Sand gemischt, geglüht werden und der Rückstand, mit Salzsäure versetzt, im Luftstrom eingedampft werden. Nach MALLET's englischem Patent vom 3. December 1866 soll das Kupferoxychlorid erhitzt werden, um Sauerstoff darzustellen. Durch

Injection eines Dampf-Luftstrahls in die rotirende Retorte wird das Chlorür wieder in Oxychlorid umgewandelt. Die Chlorverbindungen des Kupfers zerfressen Gefässe aus Steinzeug sehr rasch. Deshalb haben diese Verfahren keine grosse Verbreitung gefunden, sind aber als Vorläufer der DEACON'schen Methode der Chlordarstellung anzusehen (vergl. Bd. II, pag. 617).

4. Cuprobromid, Kupferbromür, Cu_2Br_2, entsteht unter Feuererscheinung, wenn Kupfer in Bromdampf schwach geglüht wird. Man löst die geschmolzene Masse in wässriger Bromwasserstoffsäure, welche das noch vorhandene freie Kupfer bindet, und man fällt aus dieser Lösung das Bromür durch Zusatz von Wasser (LÖWIG). Ferner entsteht das Bromür durch Glühen des Kupferbromids (RAMMELSBERG).

Geschmolzenes Kupferbromür bildet beim Erkalten eine grünlich graue krystallinische Masse vom Vol.-Gew. 4·72. Es ist unlöslich in Wasser, löslich in Ammoniak, sowie in Salzsäure und iu Bromwasserstoffsäure. Schwefelsäure und Essigsäure wirken nicht darauf ein, Salpetersäure zersetzt es. Die Lösung von Kupferbromür in Bromwasserstofisäure wird durch Ferrosulfat zersetzt, wobei sich Kupfer ausscheidet (LÖWIG):

$$Cu_2Br_2 + 3FeSO_4 = Cu_2 + FeBr_2 + Fe_2(SO_4)_3.$$

Nach RENAULT (96) überzieht sich Kupferblech, welches in eine Bromidlösung getaucht wird, die fähig ist, Brom abzugeben, mit einer weissen krystallinischen Schicht von Kupferbromür, welche sich am Sonnenlichte blau färbt. Natriumthiosulfat sowie Chlornatrium lösen das weisse Bromür, nicht aber das insolirte.

5. Kupferbromid, Cupribromid, $CuBr_2$, entsteht beim Auflösen von Kupferoxyd in Bromwasserstoffsäure oder von Kupfer in einem Gemisch dieser Säure mit Salpetersäure. Die grüne Lösung wird nach längerem Stehen braun. Beim Eindampfen derselben scheiden sich nach BERTHELOT (97) wasserhaltige, grünlichgelbe Nadeln, nach LÖWIG quadratische Prismen aus. Dieselben sind zerfliesslich und geben mit Wasser eine grüne Lösung. Beim Verdunsten der Lösung im Vacuum über Schwefelsäure scheidet sich das wasserfreie Salz in Krystallen aus, die dem Jod gleichen [RAMMELSBERG (99)]. Beim Erhitzen schmilzt das Kupferbromid, verliert dann die Hälfte seines Bromgehaltes und geht in Bromür über.

6. Kupferoxybromid. Durch unvollständiges Ausfällen von wässriger Lösung von Kupferbromid mittelst Ammoniak erhält man einen hellblauen Niederschlag, der beim Glühen in graues Oxybromid übergeht. BALARD hat durch Schütteln von Kupferoxyd mit Bromwasser einen olivengrünen Körper erhalten, wahrscheinlich ein Gemisch von unterbromigsaurem Kupfer und Kupferoxybromid. Derselbe geht bei 100° unter Abgabe von Sauerstoff, Brom und Wasser in Oxybromid über.

7. Kupferjodür, Cuprojodid, Cu_2J_2, bildet sich durch directe Vereinigung beim Erhitzen von fein zertheiltem Kupfer und Jod oder durch Eintauchen von Kupferblech in eine Jodlösung (RENAULT), durch Lösen von Kupfer in conc. Jodwasserstoffsäure (H. ROSE), durch Fällen einer Lösung von Kupferchlorür in Jodwasserstoffsäure mittelst Jodkaliums; ferner durch Fällen von Kupfersulfat mit Jodkalium, wobei die Hälfte Jod frei wird, welches durch Lösen in Alkohol beseitigt werden kann:

$$2CuSO_4 + 4KJ = 2K_2SO_4 + Cu_2J_2 + J_2.$$

Das Jod wird nicht frei, wenn die Fällung in Gegenwart von schwefliger Säure [DUFLOS (100)] oder von Eisenvitriol [SOUBEIRAN (101)] vorgenommen wird:

Digitized by Google

$$2CuSO_4 + SO_2 + 2KJ + 2H_2O = K_2SO_4 + 2H_2SO_4 + Cu_2J_2,$$
$$2CuSO_4 + 2FeSO_4 + 2KJ = K_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + Cu_2J_2.$$

Becquerel (103) hat das Kupferjodür auf elektrolytischem Wege erhalten. Meusel (102) hat es in Form von hellgrünlichgelben, am Licht dunkler werdenden Tetraëdern durch Einwirkung jodhaltiger Jodwasserstoffsäure auf Kupfer oder besser Kupfersulfür dargestellt.

Das Kupferjodür ist ein grauweisses Pulver, das nach starkem Trocknen wasserfrei ist. Sein Vol.-Gew. ist 4·41. Beim Erhitzen verliert es sein Krystallisationswasser, schmilzt dann zu einer braunen Masse, die ein grünes Pulver giebt. Oxydationsmittel zersetzen es, indem Jod frei wird und Kupferoxyd entsteht. Beim Kochen mit Wasser in Gegenwart von Zink, Zinn oder Eisen entsteht das Jodür dieser Metalle, und Kupfer wird abgeschieden. Alkalien und Alkalicarbonate zersetzen sich mit Kupferjodür zu Jodalkali und Kupferoxydul. Die alkalischen Erden sind ohne Einwirkung. Das Kupferjodür ist unlöslich in Lösungen von Kochsalz, schwefligsaurem Natrium, Bromkalium und Salmiak, löslich in Ammoniak, Natriumthiosulfat, Cyankalium und verdünnten Mineralsäuren.

Wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser und den meisten Salzlösungen wird es in der Analyse zur Abscheidung und Bestimmung von Jod benutzt. Auch die Technik macht von diesem Verhalten Gebrauch, insofern die jodhaltigen ($NaJO_3$) Mutterlaugen von der Krystallisation des Natriumnitrats aus dem in einem mächtigen Lager in Süd-Amerika bei Tarapaca vorkommenden Chilisalpeter durch Zusatz von schwefligsaurem Natrium und Kupfervitriol gefällt werden. Das Kupferjodür wird dann weiter auf Jod verarbeitet (s. d. Art. Jod).

8. Kupferjodid, Cuprijodid. Aus Kupferoxydsalzen wird, wie oben gezeigt, durch Jodalkalien Kupferjodür gefällt. Das Kupferjodid besteht in der That nicht in freiem Zustande. Jörgensen (103) hat allerdings beobachtet, dass Kupferjodür nach längerer Digestion bei 30° in alkoholischer Jodlösung sich auflöst. Jodkalium fällt aus der Lösung wieder Kupferjodür. Mit Quecksilber geschüttelt, giebt dieselbe Quecksilberjodür, und aus dem grünen Filtrate krystallisiren rothe Prismen von Cuproquecksilberjodid.

9. Kupferfluorür, Cu_2Fl_2. Wenn Kupferoxydulhydrat mit Flusssäure übergossen wird, so nimmt es gleich die Farbe des metallischen Kupfers an. Es ist Kupferfluorür entstanden, das mit Alkohol gewaschen und rasch gepresst und getrocknet werden muss. Beim Schmelzen wird dasselbe schwarz, beim Erkalten aber wieder roth. Trocken ist es an der Luft unveränderlich, in feuchtem Zustande wird es bald gelb, indem es sich in Kupferfluorid und Kupferoxydul verwandelt. Durch längere Einwirkung der Luft geht dies Gemisch in grünes, basisches Kupferfluorid über.

$$2Cu_2Fl_2 + O = 2CuFl_2 + Cu_2O,$$
$$2CuFl_2 + Cu_2O + O = 2(CuFl_2 \cdot CuO).$$

Das Kupferfluorür ist unlöslich in Wasser und in wässriger Flusssäure, löslich in conc. Salzsäure; aus dieser Lösung fällt Wasser ein weisses Pulver, das sich bald rosa färbt.

10. Kupferfluorid, $CuFl_2 + 2H_2O$, entsteht durch Lösen von Kupferoxyd oder -carbonat in Flusssäure und Abdampfen der blauen Lösung. Die Verbindung ist in Wasser schwer, in Flusssäure leicht löslich. In sehr wenig Wasser löst sich das Salz, wird aber durch viel Wasser oder Erwärmen der Lösung als basisches Salz ausgeschieden (Berzelius).

11. Das Kupferoxyfluorid, $CuFl_2 \cdot CuO + H_2O$ oder $Cu(OH)Fl$, bildet ein

in Wasser unlösliches grünes Pulver. Es entsteht auch, wenn man Flusssäure mit einem Ueberschuss von Kupfercarbonat digerirt (BERZELIUS).

Das Kupferfluorid bildet zahlreiche Doppelsalze.

Kaliumkupferfluorid, $CuFl_2 \cdot 2KFl$, bildet hell grünlichblaue, sehr lösliche Krystalle.

Aluminiumkupferfluorid, $CuFl_2 \cdot Al_2Fl_6$, grünlich blaue Prismen, in Wasser schwer löslich. Ammoniak fällt aus der Lösung eine Verbindung von Thonerde und Kupferoxyd (BERZELIUS).

12. Cuprosiliciumfluorid, Cu_2SiFl_6, bildet sich durch Auflösen von Kupferoxydul in Kieselfluorwasserstoffsäure. Unlösliches, rothes, dem Kupferfluorür ähnliches Pulver, schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich dann unter Entwicklung von Fluorsilicium.

13. Cuprisiliciumfluorid, $CuSiFl_6 + 6H_2O$. Dies Salz entsteht durch Auflösen von Kupferoxyd in Kieselfluorwasserstoffsäure und Verdampfen der Lösung. Das blaue Salz krystallisirt in Rhomboëdern oder hexagonalen Prismen (BERZELIUS), die an der Luft verwittern und in $CuSiFl_6 + 4H_2O$ übergehen, an feuchter Luft aber zerfliessen. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt bei 50° das vierfach gewässerte Salz in monoklinen Prismen.

STOLBA hat durch Erwärmen von Fluorkieselbarium mit Kupfervitriol und Verdampfen des Filtrates das Salz $2(CuSiFl_6) + 13H_2O$ erhalten; nach MARIGNAC (106) ist das aber das gewöhnliche Kieselfluorkupfer mit 6 Mol. Wasser.

14. Kupferfluoborat, $CuFl_2 \cdot Bo_2Fl_6$, wird durch Vermischen von Bariumfluoborat und Kupfervitriollösung, Filtriren vom Bariumsulfat und Eindampfen der Lösung erhalten. Es bildet hellblaue, sehr hygroskopische Nadeln.

Sauerstoffhaltige Salze.

Unterchlorigsaures Kupfer, Cuprihypochlorit. Nach BALARD löst sich Kupferhydroxyd in wässriger unterchloriger Säure. Beim Erhitzen der Lösung entweicht unterchlorige Säure, wahrscheinlich auch Sauerstoff, und es bleibt Kupferoxychlorid. Kupferhydroxyd löst sich auch in Chlorwasser. Die Lösung besitzt bleichende Eigenschaften; sie scheint Chlorid und Hypochlorit zu enthalten (CHENEVIX, GROUVELLE).

Chlorsaures Kupfer, Cuprichlorat, $Cu(ClO_3)_2 + 6H_2O$, wurde zuerst von VAUQUELIN durch Lösen von Kupferhydroxyd in wässriger Chlorsäure dargestellt. Man zersetzt am besten genau eine Lösung von Kupfersulfat mit Bariumchlorat, filtrirt und verdampft die Lösung im Vacuum. Das Salz krystallisirt in grünen Octaëdern. Es ist zerfliesslich, sehr löslich in Wasser und in Alkohol. Es schmilzt bei 65° und zersetzt sich gegen 100°. Es entsteht zunächst ein grünes, in Wasser unlösliches, in Säuren lösliches, basisches Salz, das sich über 200° vollends zersetzt, indem Kupferoxyd zurückbleibt [WÄCHTER (107)].

Ueberchlorsaures Kupfer, Cupriperchlorat, $Cu(ClO_4)_2$, wird beim Eindampfen einer Lösung von Kupferhydroxyd in Ueberchlorsäure in blauen Krystallen erhalten. Es ist zerfliesslich und auch in Weingeist löslich [SÉRULLAS (108).

Bromsaures Kupfer, $Cu(BrO_3)_2 + 6H_2O$, durch Lösen von Kupfercarbonat in Bromsäure erhalten. Es krystallisirt in blauen Prismen vom Vol.-Gew. 2·583. Im Vacuum über Schwefelsäure verwittern dieselben; bei 200° verlieren sie alles Wasser nebst etwas Brom.

Ein basisches Kupferbromat, $Cu(BrO_3)_2 \cdot 5CuO + 10H_2O$, wird gefällt, wenn man die Lösung des vorigen Salzes unvollständig mit Ammoniak sättigt

[RAMMELSBERG (109)]. Aus der Auflösung des neutralen Salzes in wässrigem Ammoniak wird durch Alkohol dunkelblaues bromsaures Kupfer-Ammoniak, $Cu(BrO_3)_2 \cdot 4NH_3$, gefällt. Wasser zersetzt die Verbindung unter Ausscheidung von Kupferhydroxyd [RAMMELSBERG (110)].

Jodsaures Kupfer. Nach MILLON (111) giebt es vier verschiedene Formen des Kupferjodats.

Wenn man Jodsäure in eine Kupfersalzlösung bringt, so entsteht ein bläulich weisser, voluminöser Niederschlag, welcher beim Schütteln sich wieder auflöst. Dies lösliche Jodat wird alsbald dicht und körnig und nimmt eine dunklere Farbe an. Es ist $Cu(JO_3)_2 + H_2O$ zusammengesetzt:

Wenn man die Kupfersalzlösung in Jodsäure giesst, so entsteht sogleich die unlösliche Modification; ebenso wenn Kupfercarbonat mit Jodsäure behandelt wird.

Durch Behandlung von gefälltem schwarzem Kupferoxyd mit Jodsäure bildet sich ein graues Jodat von der Zusammensetzung $3[Cu(JO_3)_2] + H_2O$, das bei 280° Wasser verliert.

Geglühtes Kupferoxyd geht in Berührung mit Jodsäurelösung ohne sichtbare Veränderung in Jodat über, das nach längerem Erhitzen mit Jodsäure in die vorhergehende Modification verwandelt wird. Es hat nach MILLON die Zusammensetzung $6CuO \cdot 3J_2O_5 + H_2O$.

Nach RAMMELSBERG löst sich Kupferjodat in 30 Thln. kaltem und 154½ Thln. siedendem Wasser. Mit Ammoniak liefert es blaue, lösliche Krystalle einer Ammoniak-Doppelverbindung $Cu(JO_3)_2 \cdot 4NH_3 + 3H_2O$ (BERZELIUS).

Ueberjodsaures Kupfer. Ein basisches Perjodat von der Zusammensetzung $Cu(JO_4)_2 \cdot CuO + 6H_2O$ entsteht neben einem sich zunächst ausscheidenden vierbasischen Perjodat, $Cu(JO_4)_2 \cdot 4CuO + 5H_2O$, beim Auflösen von Kupferhydroxyd in wässriger Ueberjodsäure; es bildet dunkelgrüne Krystalle [RAMMELSBERG (112)].

Das Salz, $Cu(JO_4)_2 \cdot 3CuO + 2H_2O$, wird aus Kupfervitriollösung mittelst Natriumperjodats gefällt oder durch Behandlnng von Kupfercarbonat mit überschüssiger Ueberjodsäure gebildet [LANGLOIS (113), BENCKISER (114)]. Es ist ein grünes Pulver, welches beim Erhitzen gelb wird, leicht löslich in verdünnter Salpetersäure.

Aus einer Lösung von Kupfernitrat wird mit Natriumperjodat zunächst das vorhergehende Salz gefällt; dann scheiden sich aus der Mutterlauge grüne Krystalle des siebenfach gewässerten Salzes, $Cu(JO_4)_2 \cdot 3CuO + 7H_2O$, aus.

Wenn man kohlensaures Kupfer in wässrige Ueberjodsäure einträgt, so entsteht das Salz, $Cu(JO_4)_2 \cdot 4CuO + 5H_2O$, welches bei 200° Wasser verliert und bei höherer Temperatur Wasser, Sauerstoff und etwas Jod ausgiebt.

Durch Vermischen der Lösungen von Kaliumperjodat und Kupfernitrat hat RAMMELSBERG das Doppelsalz, $4[Cu(JO_4)_2 \cdot 3CuO] \cdot 3[(KJO_4)_2 \cdot K_2O] + 60H_2O$, erhalten, welches durch Wasser in seine Bestandtheile zerlegt wird.

Salpetrigsaures Kupfer, Cuprinitrit, $Cu(NO_2)_2$. Man erhält es in Lösung durch Wechselzersetzung von Barium- oder Bleinitrat und Kupfersulfat. Beim Abdampfen der blauen Lösung, welche durch Einwirkung von Ammoniak auf Kupfer entsteht und Erwärmen des Rückstandes auf 100° bleibt unter Entweichen von Wasser und Ammoniak grünes, wasserfreies Kupfernitrit (PÉLIGOT).

Die Lösung des salpetrigsauren Kupfers ist schön grün; sie zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Stickoxyd [HAMPE (115)].

Basisches Kupfernitrit, $Cu(NO_2)_2 \cdot CuO$, wird durch Eindampfen der Lösung im Vacuum erhalten (HAMPE).

Ein anderes basisches Salz, $Cu(NO_2)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$, entsteht nach VAN DER MEULEN (116), wenn man einer Lösung äquivalenter Mengen Kupfersulfat und Kaliumnitrit Alkohol zusetzt, vom ausgeschiedenen Kaliumsulfat und Kupferhydrat filtrirt und die Lösung verdunsten lässt. Das Salz scheidet sich in federartig gruppirten Nadeln aus, welche an der Luft unveränderlich, in Wasser und in Alkohol wenig löslich sind.

Salpetrigsaures Kalium-Kupfer, $Cu(NO_2)_2 \cdot 3KNO_2 + H_2O$, entsteht beim Verdampfen der Lösung beider Salze. Es krystallisirt in dunkelgrünen Prismen, die an der Luft unveränderlich, in Alkohol und in Wasser leicht löslich sind, und deren Lösungen sich leicht zersetzen.

Salpetersaures Kupfer, $Cu(NO_3)_2 + 3H_2O$. Man löst Kupfer oder Kupferoxyd in Salpetersäure von etwa 1·42 Vol.-Gew. Die Lösung ist anfangs grün, weil sie salpetrigsaures Kupfer enthält, wird dann bald blau. Sie liefert beim Verdampfen blaue, prismatische Krystalle mit 3 Mol. Krystallwasser; bei Temperaturen unter 20° scheiden sich blaue, rhombische Tafeln $Cu(NO_3)_2 + 6H_2O$ aus. Diese verwittern im trocknen, luftverdünnten Raume, indem sie 3 Mol. Wasser verlieren. Sie schmelzen bei 38° in ihrem Krystallwasser und zersetzen sich bei 65° unter Bildung eines basischen Salzes.

Das Salz mit 3 Mol. H_2O schmilzt bei 114·5° und zersetzt sich bei 170° in Salpetersäure und basisches Nitrat. Durch Glühen werden beide Hydrate in Kupferoxyd übergeführt. Das Kupfernitrat ist zerfliesslich, löslich in Wasser und Alkohol. Concentrirte Salpetersäure fällt es aus der wässrigen Lösung als krystallinisches Pulver. Volumgewicht der wässrigen Lösung bei 17·5° (FRANZ):

Vol.-Gew.	Proc. $Cu(NO_3)_2$
1·0942	10
1·2037	20
1·3299	30
1·4724	40
1·5404	44

Wenn Kupfernitratkrystalle auf glühende Kohlen geworfen werden, so tritt Detonation ein. Im Gemisch mit Phosphor werden sie durch Schlag zur Explosion gebracht. Wenn sie in Stanniol gewickelt werden, so tritt beim Erwärmen eine heftige Reaction und Flammenerscheinung ein. Mit Kupfernitratlösung imprägnirtes Papier entzündet sich leicht. Beim Abdampfen einer Lösung von Kupfernitrat und Ammoniumnitrat tritt eine heftige Explosion ein.

Das Kupfernitrat findet in der Färberei und Baumwolldruckerei, sowie als Broncirflüssigkeit zum Brüniren von Eisen Anwendung.

Ein basisches Kupfernitrat, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3Cu(OH)_2$, bildet sich, wenn man das neutrale Salz auf 170° erhitzt oder die Lösung desselben mit Alkali, Kupferhydroxyd oder metallischem Kupfer erwärmt. CASSELMANN (146) hat ein basisches Nitrat, $2[Cu(NO_3)_2 \cdot 3CuO] + 7H_2O$, durch Zersetzen der siedend heissen Lösung von Kupfernitrat mit den Acetaten der Alkalien, alkalischen Erden, des Mangans, Nickels, Kobalts, Zinks, Cadmiums, Kupfers oder Bleis bei Siedehitze erhalten. Wird umgekehrt eine Lösung von Kupferacetat mit dem Nitrat eines der genannten Metalle gekocht, so fällt dasselbe basische Kupfernitrat aus.

Nach VOGEL und REINHAUER bildet sich das basische Nitrat beim Kochen

Digitized by Google

einer Lösung von neutralem Kupfernitrat und Kaliumnitrat, oder wenn man salpetrige Säure in Wasser leitet, welches Kupferhydroxyd suspendirt enthält.

Das nach diesem Verfahren dargestellte basische Nitrat ist ein grünlich blaues, krystallinisches Pulver. Das nach dem Verfahren von CASSELMANN erhaltene wird beim Kochen schwarz unter Bildung von Kupferoxyd. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Säuren. Es ist beim Schmelzpunkt des Bleis noch beständig; in höherer Temperatur zersetzt es sich unter Ausgabe von Salpetersäure, salpetriger Säure, Sauerstoff und Wasser.

Durch Kochen einer Lösung von Ammoniumnitrat mit Kupferoxyd und Verdampfen zur Trockne hat TUTSCHEW (117) ein grünliches Pulver von der Zusammensetzung $Cu(NO_3)_2 \cdot 10CuO + 15H_2O$ erhalten.

Schwefligsaures Kupfer. Man kennt weder Cupro- noch Cuprisulfite, sondern nur schwefligsaure Cupro-Cupri (Kupferoxyduloxyd)-Verbindungen.

Die nach BERTHIER (118) durch Uebergiessen von Kupfercarbonat oder von Kupferoxydulhydrat [BÖTTGER (119)] mit wässriger, schwefliger Säure erhaltene grüne Flüssigkeit enthält wahrscheinlich Cuprisulfit; sie zersetzt sich aber bald unter Bildung von blauer Kupfersulfatlösung und Abscheidung eines rothen Niederschlages.

Nach ROGOISKI (120) entsteht Cuprosulfit, wenn man frisch bereitetes Cupro-Ammoniumsulfit in Wasser vertheilt und schweflige Säure hindurchleitet, bis das weisse Salz roth geworden ist. Nach PÉAN DE ST. GILLES (121) entsteht dabei, nur unter Luftzutritt, rothes Oxyduloxydsalz. Auch SVENSSON (122) hat nur das letztere erhalten.

Cupro-Cuprisulfit, $Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 + 5H_2O$. Wenn man einen langsamen Strom schwefliger Säure in eine concentrirte Lösung von Kupferacetat eintreten lässt, so färbt sich diese zuerst smaragdgrün, worauf sich ein flockiger, grünlichgelber Niederschlag ausscheidet (PÉAN DE ST. GILLES):

$$4Cu(C_2H_3O_2)_2 + 3SO_2 + 9H_2O = (Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 + 5H_2O) + 8C_2H_4O_2 + CuSO_4.$$

Dies gelbe Sulfit ist sehr löslich in schwefliger Säure und in Essigsäure, auch in Cuprisalzlösungen mit smaragdgrüner Farbe, in Ammoniak mit tiefblauer Farbe. Kalilauge zersetzt es unter Abscheidung von Kupferhydroxyd und -hydroxydul. Beim Kochen mit Wasser geht etwas schweflige Säure fort; es tritt Wasserentziehung ein und es bildet sich das folgende Salz.

Rothes Sulfit, $Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 + 2H_2O$. Dieses Salz ist von CHEVREUL (124) durch Erhitzen von Kupferoxyd oder -carbonat mit wässriger schwefliger Säure zuerst dargestellt worden:

$$4CuO + 3SO_2 = Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 + CuSO_4.$$

Es entsteht ferner durch Kochen eines Gemisches von Alkalithiosulfat oder -sulfit mit Kupfersulfat oder -nitrat; durch Kochen von grünem Kupferammoniumsulfit, $Cu_2SO_3 \cdot (NH_4)_2SO_3$, mit Wasser (PÉAN DE ST. GILLES); durch Einleiten von schwefliger Säure in eine kalt gesättigte Lösung von essigsaurem Kupfer bei 65°, bis das gelbe Salz wieder gelöst ist, und Stehenlassen der Lösung an der Luft (ETARD):

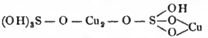
$$4Cu(C_2H_3O_2)_2 + 3SO_2 + 6H_2O = (Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 + 2H_2O) + 8C_2H_4O_2 + CuSO_4.$$

Dies Sulfit bildet durchsichtige, granatrothe Oktaëder oder krystallinische Blättchen vom Vol.-Gew. 3·57. Auf über 150° erwärmt, verliert es sein Krystallwasser und schweflige Säure; bei stärkerem Erhitzen bleibt Oxydul, gemischt mit etwas Kupfersulfat [RAMMELSBERG (125)]. Es ist löslich in schwefliger Säure, in Salzsäure und in Ammoniak. Kalilauge scheidet Kupferhydroxyd und -hydroxydul

Digitized by Google

ab. Mit Wasser auf 200° erhitzt, liefert es krystallinische Blättchen von metallischem Kupfer und eine Lösung, welche Kupfersulfat enthält [GEITNER (126)].

ETARD (123) giebt dem rothen Salz die Constitutionsformel:



Doppelsulfite, welche Cuprosulfit enthalten, entstehen leicht, wenn man ein Cuprisalz mit einer concentrirten Lösung eines Alkalisulfits zusammenbringt, wobei das Kupferoxyd- zu Kupferoxydulsalz reducirt wird. Dieselben sind farblos und krystallisirt.

Cuproammoniumsulfit, $Cu_2SO_3 \cdot (NH_4)_2SO_3$, ist von ROGOJISKI (120) durch Einleiten von schwefliger Säure in die ammoniakalische Lösung des rothen Sulfits von CHEVREUL dargestellt worden. Es entsteht ausserdem, wenn man den gelbbraunen, durch Mischen der Lösungen von Kupfersulfat und Ammoniumsulfit entstandenen Niederschlag wieder in Kupfersulfatlösung auflöst (OTTO), ferner, wenn Schwefligsäuregas durch eine Lösung von Kupferchlorür in schwefligsaurem Ammoniak geleitet wird (PÉAN DE ST. GILLES). Wenn man eine siedende Lösung von Kupfernitrat oder -sulfat mit Ammoniakgas behandelt, bis der Niederschlag wieder aufgelöst ist, darauf nach und nach schwefligsaures Ammoniak zusetzt, bis die Lösung gelb wird, und dann mit Essigsäure ansäuert, so krystallisirt das Salz beim Erkalten der Lösung im geschlossenen Gefässe aus [VOHL (127)].

Das in hexagonalen Tafeln krystallisirende Salz ist unlöslich in kaltem Wasser und wird von siedendem Wasser unter Entwicklung von schwefliger Säure in Ammoniumsulfit und Kupferoxydul zersetzt. In Berührung mit Wasser oder Säuren, die es nicht zersetzen, wie z. B. schweflige Säure, verwandelt es sich nach PÉAN DE ST. GILLES in Cuprocuprisulfit und Ammoniumsulfit:

$$3[Cu_2SO_3 \cdot (NH_4)_2SO_3] + O + SO_2 = 2Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 + 3(NH_4)_2SO_3.$$

Ein Hydrat des vorigen Salzes, $Cu_2SO_3 \cdot (NH_4)_2SO_3 + 2H_2O$, hat COMMAILLE (128) durch Behandlung einer ammoniakalischen Kupfersulfat- oder -acetatlösung, die durch Berührung mit Kupferblech farblos geworden ist, mit Schwefligsäuregas erhalten. Es bildet farblose, hexagonale Tafeln.

Das Doppelsulfit, $Cu_2SO_3 \cdot 7(NH_4)_2SO_3 + 10H_2O$, fällt in feinen Nadeln aus, wenn man Kupferchlorür mit einem grossen Ueberschuss von schwefligsaurem Ammoniak behandelt (PÉAN DE ST. GILLES). Dasselbe Salz entsteht nach SVENSSON (122) durch Einwirkung von schwefliger Säure auf ammoniakalisches Kupfersulfat oder durch Behandlung von Kupfersulfat oder rothem Kupfersulfit mit einem Ueberschuss von schwefligsaurem Ammoniak. Das Salz ist sehr löslich in Wasser. Wenn man dasselbe in warmem, wässrigem Ammoniak löst, so krystallisirt beim Erkalten das Doppelsalz $Cu_2SO_3 \cdot 5(NH_4)_2SO_3 + 2H_2O$ in gelblichen Nadeln aus (SVENSSON). Durch Sättigen der Lösungen dieser Salze mit schwefliger Säure ergiebt sich ein reichlicher Niederschlag des Doppelsulfits $Cu_2SO_3 \cdot (NH_4)_2SO_3$ (PÉAN DE ST. GILLES).

Ein Doppelsalz, welches man als eine Verbindung des gelben schwefligsauren Kupferoxyduloxyds mit schwefligsaurem Kupferoxydulammonium ansehen kann, also als $Cu_2SO_3 \cdot (NH_4)_2SO_3 \cdot (Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 + 5H_2O)$, bildet sich, wenn man die concentrirten, mit Schwefligsäure gesättigten Lösungen von Ammoniumsulfit und Kupfersulfat mit einander vermischt. Aus der grünen Lösung scheidet sich das Salz in hellgrünen Blättchen aus (PÉAN DE ST. GILLES). SVENSSON hat das Salz durch Zusatz von Ammoniumsulfit zu einer mittelst Ammoniak gefällten

Digitized by Google

Kupfersulfatlösung dargestellt. Es krystallisirt in prismatischen Tafeln, welche in Wasser und Säuren unlöslich sind. In Ammoniak lösen sie sich mit blauer Farbe.

Cuprokaliumsulfit. Durch Behandlung von Kupfercarbonat mit Kaliumbisulfit hat SVENSSON gelbe, sternförmig gruppirte Krystalle von der Zusammensetzung $Cu_2SO_3 \cdot 3K_2SO_3 \cdot 2SO_2 + 7H_2O$ erhalten. Ein Ueberschuss von Kaliumbisulfit bewirkt die Entstehung glänzender Krystalle von $Cu_2SO_3 \cdot 4K_2SO_3 \cdot 2SO_2 + 3H_2O$. Diese Salze werden durch Wasser zersetzt.

Nach RAMMELSBERG bildet sich beim Vermischen der Lösungen von Kupfersulfat und Kaliumsulfit das Doppelsalz $Cu_2SO_3 \cdot 8K_2SO_3 + 16H_2O$.

PÉAN DE ST. GILLES hat ein Cuprocuprikaliumsulfit, welches dem oben erwähnten Ammoniumdoppelsulfit entspricht, also aus $(Cu_2SO_3 \cdot K_2SO_4) \cdot (Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 + 5H_2O)$ zusammengesetzt ist, durch Mischen der concentrirten und mit schwefliger Säure gesättigten Lösungen von Kaliumsulfit und Kupfernitrat erhalten. Das Salz krystallisirt in grünen, monoklinen Prismen.

Nach ROGOJSKI bilden sich durch Kochen einer Kupfersulfatlösung mit Kaliumsulfit rothe Krystalle von $K_2SO_3 \cdot 3Cu_2SO_3 \cdot 3CuSO_3$.

Aehnliche Doppelverbindungen, welche Natriumsulfit enthalten, sind ebenfalls bekannt.

Cuprothiosulfat (unterschwefligsaures Kupferoxydul), $Cu_2S_2O_3 \cdot 2H_2S_2O_3$. Nach v. HAUER (129) vermischt man eine gesättigte Lösung von 2 Mol. Natriumthiosulfat mit einer concentrirten Lösung von etwas weniger als 1 Mol. Kupfersulfat. Die alsbald sich ausscheidenden goldgelben Nadeln wäscht man mit Wasser, dann mit Alkohol und trocknet sie im Vacuum. Gelinde Wärme beschleunigt die Reaction; bei einer Temperatur von 50° und darüber fällt aber Schwefelkupfer aus. Wenn das Cuprothiosulfat bei Ausschluss der Luft erhitzt wird, so zerfällt es in Wasser, schweflige Säure, Schwefelsäure, Schwefel und Schwefelkupfer:

$$Cu_2S_2O_3 \cdot 2H_2S_2O_3 = 2CuS + 2SO_2 + S + H_2SO_4 + H_2O.$$

Das Salz ist sehr löslich in Natriumthiosulfat, sowie in Salmiak, mit welchem es ein Doppelsalz bildet.

Kalium-Cuprothiosulfat. Durch Mischen der Lösungen von Kaliumthiosulfat und Kupfersulfat oder -acetat erhält man nach einiger Zeit gelbe Krystalle von der Zusammensetzung $Cu_2S_2O_3 \cdot K_2S_2O_3 + 2H_2O$. Das Salz wird an der Luft alsbald schwarz. Mit kochendem Wasser zersetzt es sich in Schwefelkupfer, schweflige Säure und Kaliumsulfat.

Auf Zusatz von Alkohol zu einer Lösung dieses Salzes in Kaliumthiosulfat scheidet sich ein Oel aus, welches bald krystallinisch wird. Dies Doppelsalz von der Formel $Cu_2S_2O_3 \cdot 3K_2S_2O_3 + 3H_2O$ ist sehr löslich in Wasser und wird davon bei Siedehitze nicht zersetzt. Es löst sich in Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit, die an der Luft blau wird [RAMMELSBERG (130)].

Auch Natriumdoppelsalze sind dargestellt worden.

Ammonium-Cuprocuprithiosulfat. Aus der warmen Lösung von Cuprothiosulfat in Salmiak scheiden sich beim Erkalten farblose Nadeln aus, die nach HAUER die Zusammensetzung $Cu_2S_2O_3 \cdot CuS_2O_3 \cdot (NH_4)_2S_2O_3$ haben. Bei 100° werden sie schwarz und zerfallen in noch höherer Temperatur in Ammoniak, schweflige Säure und Schwefelkupfer.

Schwefelsaures Kupfer, Cuprisulfat, $CuSO_4$. Ein Cuprosulfat scheint nicht zu existiren. Von dem Cuprisulfat kennt man ausser dem wasserfreien Salz mehrere Hydrate, sowie basische Salze.

Das wasserfreie Salz erhält man durch Erhitzen des mit 5 Mol. Wasser krystallisirenden Sulfats auf 230°; ferner durch Erwärmen des 1 Mol. Wasser enthaltenden Sulfats mit Schwefelsäure (PICKERING), und wenn man Kupfer in concentrirter Schwefelsäure löst und die heisse Lösung decantirt, worauf beim Erkalten weisse Nadeln des wasserfreien Salzes auskrystallisiren.

Das wasserfreie Kupfersulfat verliert bei Rothgluth einen Theil Säure, bei Weissgluth entweicht die gesammte Säure als schweflige Säure und Sauerstoff und es bleibt Kupferoxyd. Kohle reducirt das Sulfat bei Rothgluth unter Bildung von gleichen Raumtheilen Kohlensäure und Schwefligsäure:

$$CuSO_4 + C = Cu + SO_2 + CO_2.$$

Bei höherer Temperatur überwiegt die Kohlensäure, da die schweflige Säure dann ihren Schwefel an das Kupfer, ihren Sauerstoff an die Kohle abgiebt; der Rückstand enthält also dann auch Schwefelkupfer (GAY-LUSSAC).

Wasserstoff, sowie Kohlenoxyd, reducirt ebenfalls das Kupfersulfat zu Metall. Im Phosphorwasserstoffgas erhitzt, geht es unter Entwicklung von Wasser und schwefliger Säure in ein schwarzes Gemisch von Phosphorkupfer und Schwefelkupfer über. Das wasserfreie Sulfat absorbirt unter starker Erwärmung Chlorwasserstoffgas. Die entstandene braune Masse entwickelt beim Erhitzen Chlorwasserstoff. Beim Auflösen derselben in Wasser erfolgt nach KANE eine Lösung von Kupferchlorid, welche freie Schwefelsäure enthält.

Das wasserfreie Salz zieht begierig Wasser aus feuchter Luft an, wobei es, in das Hydrat mit 5 Mol. Wasser übergehend, blau wird. Beim Befeuchten mit Wasser tritt starke Erhitzung ein. Man kann Weingeist mittelst des anhydrischen Salzes entwässern, wobei es vortheilhaft ist, dass dieses sowie das entstehend Hydrat in Alkohol unlöslich ist.

Fünffach gewässertes Cuprisulfat, Kupfervitriol, cyprischer Vitriol, $CuSO_4 + 5H_2O$.

Es ist zweifelhaft, ob dieses wichtige Salz im Alterthum bekannt gewesen ist, da die vorhandenen Angaben sich ebenso gut auf Eisenvitriol beziehen können. PLINIUS (131) beschreibt allerdings als *Chalcanthum* blauen Vitriol, der aus Cementwässern der spanischen Bergwerke gewonnen wurde und als *Atramentum sutorium* (Schusterschwärze) zum Schwarzfärben des Leders diente. VAN HELMONT gab im Jahre 1644 eine Vorschrift, um Kupfervitriol durch Erhitzen von Schwefel und Kupfer und Befeuchten des Rückstands mit Wasser darzustellen. GLAUBER zeigte dann 1648, dass der Vitriol sich leichter durch Auflösen von Kupfer in Vitriolöl bilde.

Darstellung. Man löst Kupfer unter Anwendung von Wärme in Schwefelsäure auf:

$$Cu + 2H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2 + 2H_2O.$$

Die Reaction beginnt bei 130°, wenn man englische Schwefelsäure, H_2SO_4, anwendet, bei 165° mit der Säure $H_2SO_4 + 2H_2O$. Verdünntere Säure wirkt kaum ein (PICKERING). Es treten hierbei indessen noch Nebenreactionen ein. Zunächst bildet sich ein hellbrauner Niederschlag von Cu_2S, welcher bald in schwarzes $2Cu_2S \cdot CuO$, dann in $2CuS \cdot CuO$ und zuletzt in $CuS \cdot CuO$ übergeht [BARRUEL (132), MAUMENÉ (133)].

Wenn Kupfer mit wässriger schwefliger Säure in eine Glasröhre eingeschmolzen wird, so entsteht nach BARRUEL allmählich eine Lösung von Kupfersulfat und ein brauner Niederschlag von Schwefelkupfer:

$$2Cu + 2SO_2 = CuSO_4 + CuS.$$

Nach ANTHON (192) ist es vortheilhaft, Kupfer in einem Gemisch von verdünnter Schwefelsäure und Salpetersäure bei gelinder Wärme aufzulösen. Die Lösung liefert salpetersäurefreien Vitriol.

Im Grossen stellt man Kupfervitriol durch Rösten von natürlichem Kupferkies, von dem bei der Kupfergewinnung entfallenden Kupferstein (s. pag. 296) oder von künstlichem Schwefelkupfer in Flammöfen her. Das Rösten muss vorsichtig geschehen, da das Sulfat in höherer Temperatur sich unter Zurücklassung von Kupferoxyd zersetzt. Man setzt deshalb beim Auslaugen des Röstgutes dem Wasser etwas Schwefelsäure zu. Wenn Schwefeleisen zugegen ist, so geht dies früher als das Schwefelkupfer in Sulfat über, das sich in basisches Salz oder Eisenoxyd und Schwefelsäure-Dampf zersetzt. Beim Auslaugen mit Wasser oder verdünnter Säure erhält man daher eine eisenarme Kupferlösung, welche bei der ersten und zweiten Krystallisation ziemlich eisenfreien Kupfervitriol liefert, dann aber einen eisenreichen, sogen. schwarzen Vitriol. Man fällt zweckmässig aus den letzten Mutterlaugen das Kupfer durch Eisen aus, verwandelt dasselbe durch oxydirendes Glühen in Oxyd und löst dieses in Schwefelsäure (134).

Künstliches Schwefelkupfer stellt man durch Glühen von Kupferabfällen mit Schwefel im Flammofen oder besser in geschlossenen Retorten her.

Auch Kupferoxyd, durch Glühen von Kupferabfällen erhalten, sowie todtgerösteter Kupferstein wird auf Kupfervitriol verarbeitet. Dasselbe löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure. Eisenoxyd in dem (stark geglühten) Kupferstein löst sich selbst in der Wärme nur wenig auf, ebensowenig antimonsaure Metallverbindungen, Nickel- und Kobaltoxyd lösen sich bei gewöhnlicher Temperatur, bei welcher das Kupferoxyd reichlich aufgenommen wird, kaum auf, leicht allerdings beim Kochen. Aus dem Löserückstand kann man durch Schmelzen mit Blei häufig einen Gold- und Silbergehalt zu gute machen.

Abfälle von metallischem Kupfer, Blechschnitzel, Granalien u. dergl. werden in heisser, verdünnter Schwefelsäure (Kammersäure) unter Luftzutritt aufgelöst, wobei etwa vorhandenes Silber ungelöst bleibt (133).

Als Nebenprodukt wird Kupfervitriol bei der Scheidung von Gold und Silber mittelst Schwefelsäure gewonnen, indem die Lösung von Silbersulfat durch Kupfer zersetzt wird, wobei Silber sich ausscheidet und Kupfervitriol in Lösung ist.

Der Kupfervitriol des Handels enthält gewöhnlich etwas Eisen. Um dies zu beseitigen, setzt man der Lösung etwas Salpetersäure zu, so dass das Eisenoxydulsalz in Eisenoxydsalz übergeführt wird, verdampft zur Trockne, löst wieder in Wasser, fällt etwa noch vorhandene Spuren von Eisenoxyd mit Kupferhydroxyd und lässt krystallisiren.

Eigenschaften. Der Kupfervitriol bildet grosse, lasurblaue Krystalle des triklinen Systems vom Vol.-Gew. 2·274 (KOPP). Ueber die Löslichkeit desselben in Wasser und das Volumgewicht dieser Lösungen geben folgende Tabellen Auskunft.

100 Thle. Wasser lösen nach POGGIALE (136):

	$CuSO_4+5H_2O$	$CuSO_4$		$CuSO_4+5H_2O$	$CuSO_4$
bei 0°	31·61	18·20	bei 60°	77·39	38·83
„ 10°	36·95	20·92	„ 70°	94·k0	45·06
„ 20°	42·31	23·55	„ 80°	118·03	53·15
„ 30°	48·81	26·63	„ 90°	156·44	64·23
„ 40°	56·90	30·29	„ 100°	203·32	75·25
„ 50°	65·83	34·14			

Digitized by Google

Volumgewicht von Kupfervitriollösungen bei 15° [GERLACH (137)]:

Vol.-Gew.	Proc. $CuSO_4 + 5H_2O$	Vol.-Gew.	Proc. $CuSO_4 + 5H_2O$
1·0126	2	1·0933	14
1·0254	4	1·1063	16
1·0384	6	1·1208	18
1·0516	8	1·1354	20
1·0649	10	1·1501	22
1·0785	12	1·1659	24

Der Kupfervitriol ist in absolutem Alkohol unlöslich. Weingeist von 40§ löst bei einer Temperatur von 15° 0·25§ krystallisirtes Salz (SCHIFF). 100 Thle. Glycerin lösen 30 Thle. bei 15·5° (KLEVER).

Die Kupfervitriolkrystalle verwittern an trockner Luft, indem sie 2 Mol. Wasser verlieren. Werden sie längere Zeit auf 100° erhitzt, so geben sie noch 2 Mol. Wasser ab, das letzte Mol. geht erst bei etwa 230° fort.

Der Kupfervitriol löst sich in Salzsäure unter Temperaturerniedrigung; beim Verdampfen giebt die Lösung Krystalle von Kupferchlorid. Das gepulverte Salz absorbirt Chlorwasserstoffgas unter Wärmeentwicklung und Freiwerden des Krystallwassers [KANE (138)]. Salmiak und Alkalinitrate üben eine ähnliche Wirkung aus, indem sich Kupferchlorid, bezw. -nitrat und Doppelsalze bilden.

Der Kupfervitriol findet eine mannigfache Anwendung, u. a. in der Färberei und Druckerei als Beizmittel, zur Darstellung grüner und blauer Anstrichfarben, in der Galvanoplastik und zum Ueberziehen von Metallen, zum Conserviren des Holzes (Eisenbahnschwellen), in der Medicin innerlich als Brechmittel, äusserlich als Reiz- und Aetzmittel, z. B. mit Eigelb angerührt bei Geschwüren u. dergl., in der analytischen Chemie, besonders zur Herstellung der sogen. FEHLING'schen Lösung, zur Darstellung der Kupferseife, die mit Leinölfirniss eine dauerhafte Oelfarbe giebt, u. s. w.

Hydrat, $CuSO_4 + H_2O$. Dies Salz entsteht, wenn Kupfervitriol bei 100° oder im Vacuum bei 38° getrocknet wird. Es ist grünlich weiss. Die Lösung von 55·72 Thln. dieses Salzes in 1000 Thln. Wasser bewirkt eine Temperaturerhöhung von 2·14° (GRAHAM).

Hydrat, $CuSO_4 + 2H_2O$, entsteht nach GRAHAM, wenn Kupfervitriol eine Woche lang im Vacuum der Temperatur von 20° ausgesetzt wird.

Hydrat, $CuSO_4 + 3H_2O$. In dieses Salz geht der Kupfervitriol an trockner Luft bei einer Temperatur von 25—30° über. Bläuliches, amorphes Pulver, das im luftleeren Raum kein Wasser mehr ausgiebt, in Wasser unter Wärmeentwicklung sich löst, indem das Sulfat mit 5 Wasser wieder entsteht.

Hydrate, $CuSO_4 + 6H_2O$ und $CuSO_4 + 7H_2O$, sind von LECOQ DE BOISBAUDRAN (139) beschrieben. Wenn man eine warme, übersättigte Kupfervitriollösung mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt und die Oberfläche der erkalteten Flüssigkeit mit einem Glasstab berührt, an welchem ein Stückchen des gewöhnlichen quadratisch krystallisirenden Nickelsulfats, $NiSO_4 + 4H_2O$, sitzt, so scheiden sich kleine Pyramiden und Oktaëder des quadratischen Systems aus von der Zusammensetzung $CuSO_4 + 6H_2O$, welche anfangs durchsichtig sind, dann aber opak werden, besonders leicht, sobald sie aus der Lösung entfernt werden. Diese Umwandlung bewirkt auch eine Spur des gewöhnlichen Kupfervitriols.

Das Salz $CuSO_4 + 7H_2O$ ist dem Eisenvitriol, $FeSO_4 + 7H_2O$, isomorph und bildet sich in der vorigen Lösung oder der Mutterlauge des vorigen Salzes,

Digitized by Google

wenn ein Eisenvitriolkrystall mit dieser in Berührung kommt. Bei Gegenwart von Kupfervitriol geht dies Salz leicht in $CuSO_4 + 5H_2O$ über.

Basische Kupfersulfate. Das einbasische Kupfersulfat, $CuSO_4 \cdot CuO$, ist von ROUCHER (140) durch mehrstündiges schwaches Glühen von Kupfervitriolkrystallen dargestellt worden. Es ist ein orangegelbes, amorphes Pulver, das an feuchter Luft Wasser aufnimmt und in $CuSO_4 \cdot 5CuO + 5H_2O$ übergeht. Kaltes Wasser verwandelt es in dreibasisches, siedendes Wasser in zweibasisches Sulfat.

Das Sulfat, $2CuSO_4 \cdot 3CuO + 5H_2O$, entsteht nach REINDEL (141) durch unvollständige Fällung einer Kupfervitriollösung mit Ammoniak. Grünlich blaues Pulver, das sich bei 270° zersetzt.

Das zweibasische Kupfersulfat, $CuSO_4 \cdot 2CuO + 2H_2O$, erhält man durch Kochen einer Lösung von 2 Mol. Kupfersulfat mit 1 Mol. Zinkoxyd (BRUNNER, REINDEL), durch unvollständiges Fällen einer siedenden Kupfersulfatlösung mit Soda, Ammoniumcarbonat oder Magnesiumhydroxyd (REINDEL), ferner durch Kochen des Kaliumtricuprisulfats mit Wasser [PERSOZ (143)], sowie durch Einwirkung siedenden Wassers auf das Sulfat $CuSO_4 \cdot CuO$. Es ist ein grünliches Pulver, welches bei 270° noch beständig ist.

STEINMANN (142) hat durch halbstündiges Erhitzen einer kalt gesättigten Lösung von Kupfersulfat auf 250° ein grünes, unlösliches, basisches Sulfat, $2CuSO_4 \cdot 4CuO + 3H_2O$, erhalten.

Ein Sulfat, $2CuSO_4 \cdot 5CuO + 7H_2O$, entsteht nach REINDEL, wenn man einer 50° warmen Kupfersulfatlösung Aetzkalilauge zusetzt. Die gefällten schwarzen Flocken verwandeln sich alsbald in ein grünblaues Pulver des basischen Sulfats. Nach KÜHN (144) hat der grüne Niederschlag, der sich in einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung an der Luft bildet, dieselbe Zusammensetzung. Bei 200° verliert das grüne Pulver 2 Mol. Wasser.

Das dreibasische Kupfersulfat, $CuSO_4 \cdot 3CuO + H_2O$, wird nach SMITH (145) durch Zusatz von Kalilauge in sehr geringem Ueberschuss zu einer verdünnten Kupfersulfatlösung erhalten. Bei 200° verliert es 1 Mol. Wasser, bei höherer Temperatur wird es wasserfrei. Wird es dann wieder mit Wasser befeuchtet, so nimmt es nur 3 Mol. wieder auf und wird zu $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$.

Wenn eine ammoniakalische Kupfersulfatlösung andauernd gekocht wird, so fällt das Hydrat $CuSO_4 \cdot 3CuO + H_2O$. Derselbe Körper entsteht durch Mischen der Lösungen von 4 Mol. Kupfersulfat und 6 Mol. Aetzkali (KÜHN), oder wenn das grüne durch gelindes Erwärmen einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung erhaltene Pulver mit sehr viel Wasser behandelt wird (KANE). Dasselbe Hydrat kommt im Mineralreich als Langit vor.

Ein anderes Mineral, der Brochantit, $CuSO_4 \cdot 3Cu(OH)_2$, kommt in Mexiko und Chile vor, ist smaragdgrün, in rhombischen Prismen krystallisirend, von dem Vol.-Gew. 3·87. BECQUEREL hat dasselbe künstlich dargestellt durch monatelange Berührung einer Kupfersulfatlösung mit Calciumcarbonat. Nach REINDEL entsteht ein hellgrüner Körper von derselben Zusammensetzung durch Erhitzen des basischen Sulfats $2CuSO_4 \cdot 5CuO + 7H_2O$ auf 250°, nach TUTSCHEW durch Kochen von gefälltem Kupferoxyd mit Ammoniumsulfat und Verdampfen; bei Behandlung des Rückstandes mit Wasser bleibt ein apfelgrünes, wie der Brochantit zusammengesetztes Pulver zurück.

Ein Sulfat, $2CuSO_4 \cdot 6CuO + 7H_2O$, bildet sich, analog dem Atakamit, durch Erwärmen einer Kupfersulfatlösung mit verdünnten Lösungen von Alkaliacetat oder Mangan-, Nickel-, Kobalt-, Zink- oder Cadmiumacetat. Ein Niederschlag

Digitized by Google

derselben Zusammensetzung entsteht durch Kochen eines Sulfats der genannten Metalle mit einer Lösung von essigsaurem Kupfer oder durch Kochen eines Gemisches von Kupferacetat und -sulfatlösung [CASSELMANN (146)]. Es ist ein hellgrünes, in Essigsäure und Mineralsäuren lösliches Pulver, das durch Kochen mit Natriumacetatlösung sich allmählich in schwarzes Kupferoxyd umwandelt.

Vierbasisches Kupfersulfat, $CuSO_4 \cdot 4CuO + 5H_2O$, wurde von SMITH durch Behandlung von Kupfervitriollösung mit Kalilauge in geringem Ueberschuss dargestellt. Blaues, sehr veränderliches Pulver.

Siebenbasisches Kupfersulfat, $CuSO_4 \cdot 7CuO + 12H_2O$, entsteht nach KANE, wenn man einer Kupfervitriollösung die zur Fällung des Kupferoxyds gerade ausreichende Menge Kalihydrat zusetzt. Das grüne Salz entlässt bei 150° die Hälfte seines Wassers, bei 260° den Rest. Das wasserfreie braune Pulver verbindet sich mit Wasser unter Temperaturerhöhung wieder zu dem ursprünglichen Hydrat.

Man sieht aus dem Vorhergehenden, dass durch Einwirkung von Kalilauge auf Kupfersulfatlösung eine Reihe von Sulfaten gefällt wird, die im Allgemeinen um so basischer werden, je mehr Kali angewendet wurde. Die Existenz einiger dieser basischer Sulfate wird bestritten. Nach SPENCER-PICKERING giebt es nur deren zwei. Das eine bildet den blauen Niederschlag, den man durch andauerndes Kochen einer ganz neutralen Lösung von Kupfersulfat erhält; es hat die Zusammensetzung $2CuSO_4 \cdot 4CuO + 5H_2O$. Das andere wird durch Fällen einer Lösung von 2 Mol. Kupfersulfat mit $1\frac{1}{2}$ Mol. Kalihydrat in der Kälte oder durch Mischen von Kupfersulfat und Natriumacetat erhalten; es hat die Zusammensetzung $CuSO_4 \cdot CuO + 2H_2O$. Alle übrigen Körper, die man durch Fällen von Kupfersulfatlösung mit einer nicht hinreichenden Menge Alkali erhält, sollen Mischungen dieser beiden Salze sein.

Doppelsulfate. Das Kupfersulfat bildet eine grosse Anzahl von Doppelsalzen. Hier sind die folgenden zu erwähnen, welche die Sulfate bereits abgehandelter Metalle enthalten.

Kaliumkupfersulfat, $CuSO_4 \cdot K_2SO_4 + 6H_2O$. Man löst Kupferoxyd oder -carbonat in einer Lösung von Kaliumbisulfat, oder man verdampft die Lösung. Es krystallisirt in hellblauen Prismen, isomorph mit Ammonium-Magnesiumsulfat. Das spec. Gew. derselben ist nach KOPP 2·137. Bei 100° verliert das Salz 3 Mol. Wasser. In höherer Temperatur wird es wasserfrei, schmilzt dann zu einer grünen Masse, die im Augenblick des Erstarrens sich in ein feines Pulver verwandelt [GRAHAM (147)]. Wenn die wässrige Lösung auf über 60° erhitzt wird, so scheidet sich ein hellgrünes, krystallinisches Pulver eines basischen Doppelsulfats von der Zusammensetzung $K_2SO_4 \cdot 3CuSO_4 \cdot CuO + 4H_2O$ aus [BRUNNER (148)]. Wenn dies Pulver mit Wasser behandelt wird, so bilden sich basische Salze, die kein Kali mehr enthalten.

Ammoniumkupfersulfat, $CuSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$, krystallisirt aus der Lösung des Gemisches beider Sulfate. Die blauen Krystalle, isomorph mit dem vorhergehenden Salz, haben nach KOPP das Vol.-Gew. 1·757. Sie verwittern an trockner Luft. Beim Erhitzen schmelzen sie zu einer grünen Flüssigkeit und zersetzen sich unter Entwicklung von Wasser und Ammoniumsulfat.

Die beiden erwähnten Doppelsalze bilden mit den analogen Kalium- (Ammonium-)Doppelsulfaten, welche das Sulfat eines Metalles der Magnesiumgruppe enthalten, wiederum Doppelsalze zweiten und dritten Grades. Während das Doppelsulfat zweier verschiedener Metalle (von denen eins Kupfer ist) 6 Mol.

Digitized by Google

Wasser enthält, krystallisiren die Doppelsulfate von drei verschiedenen Metallen mit 12, die von vier Metallen mit 18 Mol. Wasser. VOHL (149) hat eine grosse Anzahl solcher Doppelsulfate dargestellt, von welchen beispielsweise erwähnt seien:

$[CuSO_4\cdot(NH_4)_2SO_4]\cdot[ZnSO_4\cdot(NH_4)_2SO_4] + 12H_2O$,

$(CuSO_4\cdot K_2SO_4)\cdot(FeSO_4\cdot K_2SO_4) + 12H_2O$,

$(CuSO_4\cdot K_2SO_4)\cdot(ZnSO_4\cdot K_2SO_4)\cdot(MgSO_4\cdot K_2SO_4) + 18H_2O$.

Einige von diesen Salzen sind schon früher von BESTE (139) dargestellt worden.

Ferrocuprisulfat. Aus den gemischten Lösungen von Kupfer- und Eisenvitriol erhält man Krystalle, welche die Form des Eisenvitriols zeigen und mit 7 Mol. Wasser krystallisiren, wenn mehr als 9§ von diesem Salze zugegen sind, und welche bei geringerem Gehalt daran in der Form des Kupfervitriols und mit 5 Mol. Wasser krystallisiren [BEUDANT, WOLLASTON, MITSCHERLICH, RAMMELSBERG (151)]. Wie das Ferrosulfat verhalten sich die Sulfate der übrigen Metalle der Magnesiumgruppe. Nach RAMMELSBERG entstanden in Lösungen, welche auf 1 Mol. Eisenvitriol weniger als 4 Mol. Kupfervitriol enthielten, stets Krystalle nach ersterem, bei grösserem Kupfervitriolgehalt stets Krystalle nach letzterem. LECOQ DE BOISBAUDRAN giebt als Grenzverhältniss von Eisen- zu Kupfersulfat 1:3 an. Nach VON HAUER giebt es noch eine Reihe von Verbindungen des Kupfersulfats mit den Sulfaten der Magnesiumgruppe, welchen die Formel

$$CuSO_4\cdot 2Fe(Co, Ni, Zn, Mg)SO_4 + 21H_2O$$

zukommt.

Im Handel kommt sogen. Doppelvitriol oder Salzburger Vitriol vor mit wechselndem Gehalt an beiden Sulfaten. Der im Salzburgischen dargestellte Doppelvitriol enthält 76—83§ Eisenvitriol und 24—17§ Kupfervitriol. Der in Buxweiler fabricirte Doppelvitriol entspricht nach Analysen von LEFORT (152) ziemlich gut der Formel $CuSO_4\cdot 3FeSO_4 + 28H_2O$, also vier Molekülen eines Vitriols von der Form des Eisenvitriols mit je 7 Mol. Wasser. Der Doppelvitriol wird in der Färberei benutzt.

Kobaltkupfersulfat. Aus einem Gemisch beider Sulfate mit vorwiegendem Gehalt an Kobaltosulfat, erhält man Krystalle, die dem Eisenvitriol isomorph sind und wie dieser 7 Mol. Wasser enthalten (MITSCHERLICH).

Nach VON HAUER (153) scheiden sich aus einer gesättigten Kupfersulfatlösung, in welcher man Kobaltosulfat auflöst, Krystalle von der Zusammensetzung $CuSO_4\cdot 2CoSO_4 + 21H_2O$ aus.

Bleikupfersulfat. Ein Doppelsalz dieser Art kommt in der Natur vor. Der Linarit, $Pb(Cu)SO_4\cdot(PbCu)O + H_2O$, krystallisirt in monoklinen Prismen von der Härte 2·5—3 und dem Vol.-Gew. 5·3—5·45.

Ein anderes Blei-Kupfer-Doppelsalz ist der Caledonit, $(Pb, Cu)SO_4\cdot(Pb, Cu)CO_3$. Grüne, rhombische Prismen von der Härte 2·5—3 und dem Vol.-Gew. 6·4.

Cuprihyposulfat, unterschwefelsaures Kupfer, Cupridithionat. Durch Fällen einer Kupfervitriollösung mit Bariumhyposulfat und Verdampfen des Filtrats erhält man kleine, trikline Krystalle von der Zusammensetzung $CuS_2O_6 + 2H_2O$. Dieselben verwittern, sind sehr löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol.

Ein basisches Hyposulfat, $CuS_2O_6\cdot 3CuO + 2H_2O$, fällt als blaugrüner Niederschlag auf Zusatz von Ammoniak zur Lösung des neutralen Hyposulfats Es ist wenig löslich in Wasser, entlässt in der Wärme sein Krystallwasser, indem es okergelb wird [HEEREN (155)].

Cuprotetrathionat, $Cu_2S_4O_6$, entsteht nach CHANCEL und DIACON (156) durch Einwirkung von Bariumthiosulfat auf Kupfersulfat. Das unbeständige Salz zersetzt sich leicht in Kupfersulfid und Schwefelsäure. Das Cuprisalz erleidet diese Umsetzung nicht.

Cuproselenit bildet nach BERZELIUS ein weisses, unlösliches Pulver, welches durch Erwärmen von Kupferhydroxydul mit einer Lösung von seleniger Säure entsteht.

Cupriselenit, selenigsaures Kupferoxyd. Durch Mischen der warmen Lösungen von Kupfersulfat und Ammoniumbiselenit bildet sich ein gelblicher Niederschlag, der sich alsbald in eine blaue, seidenglänzende Krystallmasse verwandelt. Die Krystalle, $3CuSeO_3 + H_2O$, sind unlöslich in Wasser und in seleniger Säure. Beim Erwärmen werden sie unter Wasserverlust braun und zersetzen sich dann.

Der Chalkomenit, $CuSeO_3 + 2H_2O$, ist ein von DESCLOISEAUX entdecktes Mineral. FRIEDEL und SARAZIN (157) haben es künstlich dargestellt durch Fällen von Kupfersulfat mit Kaliumselenit und Erhitzen des Niederschlags mit Wasser auf 200°. Blaue, durchsichtige, trikline Krystalle.

Durch Fällen einer Kupfersulfatlösung mit selenigsaurem Ammoniak und einem Ueberschuss von Ammoniak fällt ein apfelgrünes basisches Kupferselenit, das beim Glühen unter Abgabe von Wasser und seleniger Säure schwarz wird.

Cupriselenat, $CuSeO_4 + 5H_2O$, entsteht durch Auflösen von Kupferoxyd in Selensäure. Es bildet blaue, dem Kupfervitriol isomorphe Krystalle (MITSCHERLICH). Mit selensaurem Kalium und Ammonium bildet dasselbe Doppelsalze, die durchaus den entsprechenden Doppelsulfaten gleichen (TOPSOE).

Cupritellurit, $CuTeO_3$. Auf nassem Wege, durch Fällung bereitet, ist es grün, auf trocknem Wege dargestellt, schwarz. Es ist leicht schmelzbar und unlöslich in Wasser, wird in reducirender Flamme zu Tellurkupfer und bildet, mit 1 Mol. Kupferoxyd erhitzt, eine schwarze Schmelze (BERZELIUS).

Cupritellurat, $CuTeO_4$, ist, durch doppelte Zersetzung dargestellt, ein voluminöser, zeisiggrüner Niederschlag.

Das saure Tellurat, $CuTeO_4 \cdot H_2TeO_4$, ist ein blassgrüner Niederschlag (BERZELIUS).

Chromsaures Kupfer. Ein basisches Cuprichromat, $CuCrO_4 \cdot 2CuO + 2H_2O$, ist der chokoladebraune Niederschlag, den man durch Mischen der siedenden Lösungen von Kupfersulfat und neutralem Kaliumchromat erhält [MALAGUTI und SARZEAU (159)].

Nach BÖTTGER bildet sich das Salz durch Kochen von Kupferoxyd mit einer Lösung von Kaliumbichromat; es ist alsdann braungelb gefärbt.

Das basische Chromat entlässt sein Wasser bei 260°, wobei es schwarz wird. In Berührung mit Wasser geht es wieder in das Hydrat über. Kalilauge zersetzt es, indem Kupferoxyd abgeschieden wird. Ammoniak löst es mit grüner Farbe. Beim Erkalten liefert diese Lösung Krystalle von chromsaurem Kupfer-Ammoniak (s. unten).

Cupridichromat, $CuCr_2O_7 + 2H_2O$, entsteht durch Lösen von Kupferoxyd in wässriger Chromsäure. Man giesst die braune Lösung von gleichzeitig entstandenem basischen Cuprichromat ab und lässt sie über Schwefelsäure verdunsten. Das Salz bildet braune, an der Luft zerfliessliche Krystalle, die auch in Alkohol, sowie in Ammoniak löslich sind. Die wässrige Lösung zersetzt sich beim Kochen in basisches Chromat und freie Säure [DROEGE (160)].

Digitized by Google

Kaliumcuprichromat, $K_2O \cdot 3CuO \cdot 3CrO_3 + 2H_2O$, entsteht beim Behandeln von frisch gefälltem Kupferhydroxyd mit einer Lösung von Kaliumdichromat [KNOP (161)], oder durch Zusatz von Kalilauge zu einer gemischten Lösung von Kupfersulfat uud Kaliumdichromat, oder nach GERHARDT (162) durch Mischen der kalten Lösungen von Kupfersulfat und neutralem Kaliumchromat. Hellbraunes, aus mikroskopischen hexagonalen Blättchen bestehendes Pulver, wenig löslich in Wasser, wird durch kochendes Wasser in basisches Kupferchromat und Kaliumdichromat zersetzt.

Bleicuprichromat, $CuO \cdot 2PbO \cdot 2CrO_3$, ist das Mineral Vauquelinit. Es bildet kleine, olivengrüne Krystalle von dem Vol.-Gew. 5·5—5·8 und der Härte 2·5—3.

Kieselsaures Kupfer. Aus einer Kupfersalzlösung wird durch Alkalisilicat ein grünlich blauer Niederschlag von basischem Kupfersilicat gefällt. Wenn Kupferoxydul mit Kieselsäure bei Abhaltung der Luft geschmolzen wird, so ergiebt sich ein purpurrothes Glas.

In der Natur kommen zwei Kupfersilicate vor. Der Dioptas, $CuSiO_3 + H_2O$, bildet smaragdgrüne Rhomboëder von der Härte 5 und dem Vol.-Gew. 3·27—3·35. Durch Glühen wird das Mineral unter Wasserausgabe schwarz. Durch Einwirkung der Lösungen von Kupfernitrat und Kaliumsilicat, die durch ein Diaphragma von Pergamentpapier getrennt sind, auf einander hat BECQUEREL (163) künstlich Dioptaskrystalle erhalten, welche sich auf der Kupfernitrat-Seite des Pergamentpapiers bilden.

Chrysokoll oder Kieselmalachit, $CuSiO_3 + 2H_2O$, ist amorph, bläulich grün, von der Härte 2—3 und dem Vol.-Gew. 2—2·34, wird von Salzsäure unter Abscheidung von Kieselsäure angegriffen.

Ein Kupferammoniumsilicat, $CuSiO_3(NH_4)_2SiO_3$, bildet sich, wenn man das durch Fällung erhaltene basische Kupfersilicat mit Ammoniak behandelt, wobei ein Theil des Kupferoxyds in Lösung geht und das Doppelsilicat als blauer unlöslicher Rückstand bleibt. Man kann dasselbe nur in einer Atmosphäre von Ammoniak über gebranntem Kalk trocknen [SCHIFF (164)].

Kohlensaures Kupfer. Das neutrale Salz ist unbekannt, basische Salze kommen in ausgezeichneten Formen in der Natur vor.

Kupferlasur oder Azurit, $3CuO \cdot 2CO_2 + H_2O$ oder $2CuCO_3Cu(OH)_2$, krystallisirt in monoklinen Prismen von azurblauer Farbe, der Härte 3·5—4·25 und dem Vol.-Gew. 3·5—3·88, löst sich unter Aufbrausen in Säuren, sowie in Ammoniak. In gelinder Wärme löst sich das Mineral in einer concentrirten Lösung von Natriumbicarbonat, aus welcher beim Erkalten ein grünes Pulver von der Zusammensetzung des Malachits sich ausscheidet [FIELD (165)]. Bei 200° verliert der Azurit Wasser und Kohlensäure, bei 300° bleibt Kupferoxyd, welches nur noch Spuren von Wasser zurückhält. Durch siedendes Wasser wird demselben Kohlensäure entzogen [H. ROSE (160)].

DEBRAY (167) hat den Azurit künstlich dargestellt, indem er eine Lösung von Kupfernitrat auf Kreide unter Druck von 3—4 Atmosphären in zugeschmolzenen Röhren hat einwirken lassen. Dabei entsteht anfangs ein basisches Kupfernitrat, welches sich dann in warzenförmig aggregirte Azuritkrystalle verwandelt. Die Reaction vollzieht sich in der Kälte, da durch Wärme der Azurit zerstört wird; auch lässt das Calciumcarbonat sich nicht durch Alkalicarbonat ersetzen; mit Soda entsteht ein Doppelcarbonat.

Geschlämmte und gemahlene Kupferlasur wird als blaue Farbe (Bergblau), besonders zum Bläuen des Papiers benutzt.

Malachit, $2CuO \cdot CO_2 \cdot H_2O$ oder $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, bildet schön smaragdgrüne Prismen, gewöhnlich seideglänzende, faserige Massen von der Härte 3·5—4 und dem Vol.-Gew. 3·7—4. Der auf metallischem Kupfer an feuchter Luft sich bildende Ueberzug (edler Grünspan, *Aerugo nobilis, Vert de gris*) hat die Zusammensetzung des Malachits.

Durch Mischen äquivalenter Mengen von Kupfersulfat und Alkalicarbonat erhält man in der Kälte einen voluminösen, grünlich blauen Niederschlag, der beim Erwärmen der Flüssigkeit, in welcher er suspendirt ist, oder durch längeres Auswaschen mit warmem Wasser unter Abgabe von Wasser zu grünem Malachit wird (H. Rose). Dies Pulver wird unter dem Namen Mineralgrün, oder gemischt mit Permanentweiss, Zinkweiss oder dergl. Braunschweiger Grün genannt, als Malerfarbe benutzt.

Wenn siedende Lösungen von Kupfersulfat und Alkalicarbonat vermischt werden, so wird der Niederschlag bald schwarz; derselbe enthält Schwefelsäure.

Nach Tuttschew wird Kupferoxyd durch anhaltendes Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak zum Theil in Malachit umgewandelt.

Becquerel (168) hat krystallisirten Malachit künstlich dargestellt, indem er ein Stück Kreide in eine Kupfernitratlösung von 12—15° B. legte und, nachdem dasselbe sich mit basischem Kupfernitrat bedeckt hatte, in eine Natriumbicarbonatlösung von 5—6° B. brachte.

Es sind noch mehrere basische Kupfercarbonate bekannt.

Der blaue Niederschlag, welcher mittelst Alkalicarbonat aus Kupfersalzlösungen gefällt wird, ist $2CuO \cdot CO_2 \cdot 2H_2O$ oder $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + H_2O$. Derselbe muss mit Wasser ausgewaschen werden, welches nicht über 10° warm ist, und muss bei 30—40° getrocknet werden. Seine Neigung, sich in Malachit umzuwandeln, hängt nach H. Rose von einem Alkaligehalt ab. Favre (169) hat ein bläulich grünes Salz von der Zusammensetzung dieses Hydrats erhalten, als er die ammoniakalische Lösung, in welcher sich bereits Cuproammoniumcarbonat ausgeschieden hatte, der Luft aussetzte.

In Gegenwart von Wasser verliert dies Hydrat 1 Mol. Wasser bei 90° und wird zu Malachit. Wenn es vorsichtig getrocknet ist, so tritt Wasserverlust erst bei 110° ein. Bei 180° zersetzt es sich unter Abgabe von Wasser und Kohlensäure.

Die Kupfercarbonate lösen sich in Ammoniumsesquicarbonat. Alkohol fällt aus dieser Lösung Cuproammoniumcarbonat. Aus der Mutterlauge wird durch Zusatz einer grossen Menge Wasser ein blaues, dreibasisches Salz, $3CuO \cdot CO_2 \cdot 2H_2O$ oder $CuCO_3 \cdot 2Cu(OH)_2$, abgeschieden. Bei 110° verliert es 1 Mol. Wasser und wird grün, bei 170° zersetzt es sich völlig (Favre).

Struve hat durch Zersetzung von Cupronatriumcarbonat mittelst Wassers das Salz $2CuCO_3 \cdot 3Cu(OH)_2 + 3H_2O$ erhalten.

Sechsbasisches Kupfercarbonat. Durch Zusatz von Kupfersulfat zu einer Natriumbicarbonatlösung im Ueberschuss und Kochen der Mischung entsteht ein malachitgrüner Niederschlag. Auf Zusatz von Kupfersulfat zu dem Filtrat wird schwarzes, sechsbasisches Carbonat gefällt. Dasselbe Salz entsteht, wenn man Malachitpulver mit Sodalösung aufkocht; die Zersetzung beginnt schon bei 50°, indem sich Kohlensäure entwickelt und die Flüssigkeit durch suspendirtes Salz braun wird (Field).

Ein achtbasisches Kupfercarbonat, $8CuO \cdot CO_2 \cdot 5H_2O$ oder $CuCO_3 \cdot 2CuO \cdot 5Cu(OH)_2$, bildet ein braunes Pulver, das durch Behandlung von zwei-

Digitized by Google

basischem Kupfercarbonat mit Soda entsteht, und beim Auswaschen nicht verändert wird [DEVILLE (170)].

Kalium-Kupfercarbonat erhielt BERZELIUS durch Behandlung von Kupfercarbonat mit Kaliumcarbonat. Nach STE. CLAIRE-DEVILLE (170) ist dies ein Natriumdoppelsalz gewesen, das sich aus dem in der Potasche des Handels vorhandenem Natriumcarbonat gebildet hat. Nach ihm entsteht das Kaliumdoppelsalz $K_2CO_3 \cdot 5CuCO_3 + 10H_2O$, wenn Kupfernitratlösung mit Kaliumbicarbonat vermischt wird, worauf die tiefblaue Lösung allmählich seideglänzende, kleine Krystalle von obiger Zusammensetzung ausscheidet.

Unterphosphorigsaures Kupfer, $Cu(H_2PO_2)_2$. Durch Lösen von Kupferhydroxyd in wässriger unterphosphoriger Säure hat H. ROSE (171) das Hypophosphit dargestellt. Man kann die blaue Lösung indessen nicht zur Trockne verdampfen, auch nicht im luftverdünnten Raum, ohne dass sich metallisches Kupfer ausscheidet.

WURTZ (172) hat die Lösung des Hypophosphits durch Zersetzung von Kupfersulfat mit Bariumhypophosphit erhalten. Bei 60° scheidet sich Wasserstoffkupfer aus der Lösung aus. Im luftleeren Raum verdampft, kann sie blaue Krystalle von Kupferhypophosphit geben, die sich bei 65° plötzlich zersetzen, indem ein Rückstand von Phosphorkupfer bleibt.

Phosphorigsaures Kupfer, $CuHPO_3 + 2H_2O$, wird nach H. ROSE aus einer Lösung von Kupferchlorid oder Kupferacetat (WURTZ) mittelst neutralen Ammoniumphosphits als krystallinischer, blauer Niederschlag gefällt, der beim Erhitzen Wasser und Wasserstoff entwickelt, während der Rückstand metallisches Kupfer und phosphorsaures Kupfer enthält. In überschüssiger phosphoriger Säure löst sich das Phosphit, und die Lösung scheidet beim Kochen metallisches Kupfer aus (H. ROSE).

Orthophosphorsaures Kupfer. Das durch Fällen von Kupfersulfatlösung mit nicht ganz hinreichender Menge Dinatriumphosphat erhaltene normale Kupferphosphat, $Cu_3(PO_4)_2 + 3H_2O$ [MITSCHERLICH, RAMMELSBERG (173)], ist ein amorphes, grünlich blaues Pulver, welches beim Erwärmen unter Wasserverlust schwarz wird. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Ammoniak, sehr löslich in Säuren. Mit Kohle erhitzt, liefert es Phosphorkupfer.

DEBRAY (174) hat das Salz in Form blauer Krystalle erhalten durch Lösen von Kupfercarbonat in verdünnter Phosphorsäure und Erwärmen der Lösung auf 70°. Durch Erhitzen des Salzes mit Wasser oder Lösungen von Kupfersulfat oder -nitrat auf etwa 150° wandelt es sich in basisches Kupferphosphat $Cu \cdot Cu(OH) \cdot PO_4$ (Libethenit) um, indem ein Theil Phosphorsäure frei wird. Ebenso wirkt Kupferchlorid, aber man muss auf 200° erhitzen. Durch Einwirkung von Kupfernitrat auf Dicalciumphosphat entsteht unterhalb 100° das blaue normale Phosphat, oberhalb dieser Temperatur das erwähnte basische Salz.

Wenn Kupfervitriollösung (3 Aeq.) tropfenweise einer heissen Lösung von 4 Aeq. Dinatriumphosphat zugesetzt wird, so fällt ein basisches Orthophosphat, $5CuO \cdot 3P_2O_5$, aus. Aus dem Filtrat von dem aus Kupfervitriollösung mit wenig Dinatriumphosphat ausgeschiedenen, gesättigten Phosphat erhält man auf erneuten Zusatz von Dinatriumphosphat das basische Salz $8CuO \cdot 3P_2O_5$ (RAMMELSBERG). METZNER (208) erhielt dies Phosphat von der Zusammensetzung $8CuO \cdot 3P_2O_5 + 11H_2O$ durch Vermischen verdünnter Lösungen von 3 Aeq. Kupfervitriol und 2 Aeq. Dinatriumphosphat.

Das Dikupferphosphat, $2CuHPO_4 + 3H_2O$, kommt in der Natur als

Trombolit, ein lauchgrünes, amorphes Mineral vom spec. Gew. 3·4, vor und wird durch Fällen von Kupfersulfat mit Dinatriumphosphat im Ueberschuss erhalten.

Monokupferphosphat, $Cu(H_2PO_4)_2$, scheint der grüne, gummiartige Rückstand zu sein, der beim Verdampfen einer Lösung des normalen dreibasischen Phosphats in wässriger Phosphorsäure zurückbleibt.

Basische Kupferorthophosphate kommen als Mineralien vor.

Der Libethenit, $Cu \cdot Cu(OH)PO_4$ oder $4CuO \cdot P_2O_5 \cdot H_2O$, bildet olivgrüne, rhombische Prismen vom Vol.-Gew. 3·6—3·8 und der Härte 4. Die künstliche Darstellung dieses Minerals von Debray ist vorhin schon erwähnt. Friedel und Sarazin (175) haben es durch Erhitzen des normalen Phosphats mit Wasser und einem grossen Ueberschuss von Phosphorsäure auf 180° in millimeterlangen Krystallen erhalten.

Tagilit, $4CuO \cdot P_2O_5 \cdot 3H_2O$, bildet smaragdgrüne, fasrige Massen vom Vol.-Gew. 4·1 und Härte 3—4.

Phosphorochalcit oder Pseudomalachit, $6CuO \cdot P_2O_5 \cdot 3H_2O$, kommt in kleinen, dunkelgrünen Krystallen des monoklinen Systems vor, deren Vol.-Gew. 4—4·4, deren Härte 4·5—5 ist.

Dihydrit, $5CuO \cdot P_2O_5 \cdot 2H\ O$, und Ehlit, $5CuO \cdot P_2O_5 \cdot 3H_2O$, sind basische Phosphate mit 5 Aequivalenten Kupferoxyd.

Ein Doppelsalz von Kupferphosphat und Calciumcarbonat, $5CuO \cdot P_2O_5 \cdot CaCO_3 \cdot 4H_2O$, ist ein unter dem Namen Tirolit von Church beschriebenes Mineral.

Pyrophosphorsaures Kupfer. Aus einer Kupferoxydsalzlösung wird durch Natriumpyrophosphat ein blassgrüner, amorpher Niederschlag gefällt, der durch Lösen in wässriger schwefliger Säure und längeres Kochen krystallisirt wird. Bei 100° getrocknet wird dies Salz blau und hat dann die Zusammensetzung $Cu_2P_2O_7 + 2H_2O$. Durch Erhitzen mit Wasser auf 280° zersetzt es sich in saures und dreibasisches Phosphat. Es löst sich in Mineralsäuren, in Ammoniak und in Natriumsulfat mit dunkelblauer Farbe. Traubenzucker reducirt die ammoniakalische Lösung. Es löst sich in pyrophosphorsaurem Natrium, indem sich ein Doppelsalz bildet. Wenn es mit einer Lösung von Dinatriumphosphat erhitzt wird, so tritt Umsetzung in Kupferorthophosphat und Natriumpyrophosphat ein.

Pyrophosphorsaures Kupfer-Kalium. Wenn Kupfernitratlösung mit Kaliumpyrophosphat versetzt wird, so löst der Anfangs entstehende Niederschlag im Ueberschuss des Fällungsmittels sich wieder auf. Aus der Menge der verbrauchten Kaliumpyrophosphatlösung wird die Zusammensetzung $Cu_2P_2O_7 \cdot K_4P_2O_7$ für das Doppelsalz wahrscheinlich. Wegen der grossen Löslichkeit des Salzes kann man daselbe nicht in deutlichen Krystallen erhalten [Persoz (176)]. Auch mit Natriumpyrophosphat entstehen Doppelsalze.

Metaphosphorsaures Kupfer. Wenn man eine Lösung von Kupfernitrat mit verdünnter Phosphorsäure vermischt, eindampft und den Rückstand auf 316° erhitzt, so erhält man nach Maddrell (177) ein bläulichweisses Pulver, $Cu(PO_3)_2$, welches in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in Ammoniak ziemlich löslich ist und von conc. Schwefelsäure in der Wärme in Orthophosphat verwandelt wird.

Nach Fleitmann (178) löst man in 5 Mol. mässig concentrirter Phosphorsäure 3 Mol. Kupferoxyd direkt oder nach vorgängiger Lösung in Salpetersäure, dampft ein und erhitzt; es geht dabei das zunächst entstandene Kupferorthophosphat in Pyrophosphat und weiter in Metaphosphat über.

Digitized by Google

Ein gewässertes Metaphosphat, $Cu(PO_3)_2 + 4H_2O$, erhält man, wenn man die gemischten Lösungen von Kupfersulfat und Natriummetaphosphat mit Alkohol versetzt. Wird anstatt des Kupfersulfats Chlorid verwendet, so scheidet das Salz sich ohne Zusatz von Alkohol alsbald in kleinen, blauen Krystallen aus, welche ihr Krystallwasser über 100° verlieren (FLEITMANN).

Metaphosphorsaures Kupfer-Ammonium, $Cu(PO_3)_2 \cdot 2NH_4PO_3 + 4H_2O$, wird aus dem Gemisch der Lösungen von Kupferchlorid und metaphosphorsaurem Ammonium durch Alkohol in Form blauer Krystalle gefällt, die in Wasser wenig löslich sind. Wird ein Ueberschuss von Ammoniummetaphosphat angewendet, so erhält man Krystalle mit 2 Mol. Wasser.

Arsenigsaures Kupfer, $CuHAsO_3$, wurde von SCHEELE durch Fällen einer Lösung von Kupfervitriol mit Kaliumarsenit erhalten. Es bildet sich auch durch Mischen einer ammoniakalischen Kupferlösung mit arseniger Säure. Es ist ein schön zeisiggrüner Niederschlag, welcher beim Erhitzen arsenige Säure und Wasser entwickelt, indem Kupferoxyd, Arsenkupfer und arsensaures Kupfer zurückbleiben. Es löst sich in Kalilauge mit blauer Farbe und zersetzt sich dann bald in Kupferoxydul, arsenig- und arsensaures Kalium. Die ammoniakalische Lösung ist farblos.

Dies Salz bildet den als SCHEELE'sches oder Schwedisches Grün im Handel bekannten Farbstoff. Zu dessen industrieller Bereitung löst man nach GENTELE (42) 100 Thle. Kupfervitriol in 500 Thln. Wasser, fügt unter Umrühren eine Lösung von 10—12 Thln. arseniger Säure in 20 Thln. Pottasche, dann Aetzalkalilauge hinzu, welche durch Behandlung von 90 Thln. calcinirter Pottasche oder 140 Thln. krystallisirter Soda mit 60 Thln. Kalk erhalten ist, wäscht den entstandenen Niederschlag 5—6 Mal mit reinem Wasser aus, filtrirt, presst die Masse in 7 bis 10 Millim. dicke Kuchen und trocknet diese an der Luft, dann im Trockenofen.

Ein saures Kupferarsenit scheint zu entstehen, wenn Kupfercarbonat mit Wasser und arseniger Säure digerirt wird. Die Lösung wird weder durch Säuren, noch durch Alkalien gefällt und hinterlässt beim Verdampfen ein gelblichgrünes Salz (BERZELIUS).

Arsensaures Kupfer. Wie die Phosphate, so kommen auch mehrere Kupferarsenate in der Natur vor.

Das orthoarsensaure Kupfer, $Cu_3(AsO_4)_2 + 4H_2O$, erhält man nach DEBRAY (174) durch Einwirkung von salpetersaurem Kupfer auf arsensaures Calcium bei 50—60° als blaues, amorphes Pulver.

Monokupferarsenat, $CuHAsO_4 + H_2O$, erhält man, wenn eine Lösung von Arsensäure, die längere Zeit mit kohlensaurem Kupfer in Berührung gewesen ist, bei 60° verdampft, in Form blassblauer, perlmutterglänzender Blättchen.

$3CuO \cdot As_2O_5 \cdot 5H_2O$ oder $Cu_3(AsO_4)_2 + 5H_2O$ ist der Trichalcit, ein in grünen, seideglänzenden Nadeln krystallisirendes Mineral.

$5CuO \cdot 2As_2O_5$. Ein hellblauer Niederschlag von dieser Zusammensetzung soll nach SALKOWSKI entstehen, wenn Kupfervitriollösung durch einen geringen Ueberschuss von Diammoniumarsenat gefällt wird.

$4CuO \cdot As_2O_5 \cdot H_2O$ oder $Cu \cdot Cu(OH)(AsO_4)$, ist das Mineral Olivenit, welches in bräunlich grünen, rhombischen Prismen von der Härte 3 und dem Vol.-Gew. 4·1—4·38 krystallisirt. DEBRAY hat es durch Erhitzen des normalen orthoarsensauren Kupfers mit einer concentrirten Lösung von Kupfernitrat auf 200° künstlich dargestellt.

$4CuO \cdot As_2O_5 \cdot 7H_2O$ oder $Cu \cdot Cu(OH)AsO_4 + 3H_2O$ ist das in smaragd-

Digitized by Google

grünen, rhombischen Prismen krystallisirende Mineral Euchroit; Härte 3.5—4; Vol.-Gew. 3·35—3·45.

$5CuO \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$ oder $Cu \cdot (Cu \cdot OH)_4(AsO_4)_2$, Erinit, krystallisirt in durchsichtigen, smaragdgrünen, hexagonalen Blättern; Härte 4·5—5; Vol.-Gew. 4·04.

$5CuO \cdot As_2O_5 \cdot 5H_2O$ oder $Cu \cdot (Cu \cdot OH)_4(AsO_4)_2 + 3H_2O$, Cornwallit, braungrün, amorph; Härte 4·5, Vol.-Gew. 4·16.

$5CuO \cdot As_2O_5 \cdot 9H_2O$ oder $Cu(Cu \cdot OH)_4(AsO_4)_2 + 7H_2O$, Tirolit, rhombische blassgrüne Prismen, von der Härte 1 bis 2 und dem Vol.-Gew. 3·02

$6CuO \cdot As_2O_5 \cdot 3H_2O$ oder $(Cu \cdot OH)_3(AsO_4)$, Strahlerz oder Klinoklas, krystallysirt in kleinen, dunkelblauen Nadeln des monoklinen Systems; Härte 2·5 bis 3, Vol.-Gew. 4·312; löslich in Säuren und in Ammoniak.

$8CuO \cdot As_2O_5 \cdot 12H_2O$, Chalkophyllit, smaragdgrüne, hexagonale Blätter; Härte 2, Vol.- Gew. 2·5; enthält stets Thonerde.

Ein Aluminium-Kupferarsenat, $2Al_2O_3 \cdot 12CuO \cdot 3As_2O_5 \cdot 36H_2O$, ist der Liroconit, hellblaue Octaeder; Härte 2 bis 2·5; Vol.-Gew. 2·964.

Bleikupferarsenat, $3CuO \cdot PbO \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$, ist der Bayldonit, amorph; Härte 4·5, Vol.-Gew. 5·55.

Eisenkupferarsenat, $3CuO \cdot Fe_2O_3 \cdot As_2O_5 \cdot 3H_2O$, ist der Chenevixit, olivgrüne, kleine Massen von der Härte 4·5 und Vol.-Gew. 3·93.

Antimonigsaures Kupfer ist nach Berzelius ein hellgrüner, in Wasser unlöslicher Körper.

Wenn das aus antimonhaltigen Erzen dargestellte Rosettekupfer mit Salpetersäure in der Kälte behandelt wird, so bleibt ein Rückstand von goldgelben, durchsichtigen hexagonalen Blättchen, deren Zusammensetzung nach Stromeyer der Formel $(Cu_2)_3SbO_3$ entspricht.

Antimonsaures Kupfer erhält man durch doppelte Zersetzung. Es ist ein hellgrünes, in Wasser unlösliches Pulver, welches beim Trocknen blau wird. Durch Glühen verliert es 19·5 Proc. Wasser und wird schwarz. Nach dem Erkalten ist es grünlich weiss; es ist dann in Alkalien und Säuren unlöslich.

Borsaures Kupfer. Durch Schmelzen von Borsäure mit Kupferoxydul hat Leroux ein Cuprobiborat und -triborat erhalten, ersteres in Form einer gelben, glasigen Masse, letzteres als grünes Glas.

Cupriborate sind von H. Rose (180) untersucht worden. Durch Mischen concentrirter kalter Lösungen von neutralem Natriumborat und Kupfervitriol bildet sich ein grüner Niederschlag $5(CuO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O) \cdot 4Cu(OH)_2$, gemischt mit Natriumsulfat und basischem Kupfersulfat. Durch anhaltendes Auswaschen mit kaltem Wasser wird dem Niederschlag alle Borsäure entzogen.

Aus concentrirten heissen Lösungen fällt das Salz $5(CuO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O) \cdot 6Cu(OH)_2$.

Durch Mischen kalter concentrirter Lösungen von Borax und Kupfersulfat erhält man $20(CuO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O) \cdot 13Cu(OH)_2$, welches Salz durch Auswaschen mit kaltem Wasser umgewandelt wird in $(CuO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O) \cdot Cu(OH)_2$.

Durch Auswaschen des aus warmen und verdünnten Lösungen von Borax und Kupfersulfat gefällten Niederschlags entsteht $(CuO \cdot B_2O_3 \cdot H_2O) \cdot 2CuO \cdot 8Cu(OH)_2$. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird dieses Salz zersetzt, indem sich Kupferhydroxyd abscheidet.

Laurent hat durch Zusatz von Borax zu einer kochenden Lösung von Kupfersulfat einen grünen Niederschlag $4CuO \cdot 2B_2O_3 \cdot 5H_2O$ erhalten.

Wenn man allmählich 2 Thle. Kupfersulfat zu 1 Thl. Borax hinzusetzt, so

Digitized by Google

bildet sich nach PASTERNACK (181) ein Niederschlag von basischem Kupfersulfat, und wenn das Filtrat in eine heisse Lösung von 6 Thln. Borax gegossen wird, so entsteht beim Erkalten ein blauer Niederschlag, der die Zusammensetzung $5CuO \cdot 2B_2O_3 \cdot 12H_2O$ haben soll.

Sulfosalze.

Kupfersulfotellurit, $3CuS \cdot TeS_2$, ist ein brauner, beim Trocknen schwarz werdender Niederschlag.

Cuprosulfohypophosphit, $Cu_2S \cdot P_2S$, entsteht durch Einwirkung von Schwefelphosphor, P_2S, auf eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung als brauner Niederschlag. An der Luft erhitzt, zersetzt es sich leicht unter Entwickelung von schwefliger Säure (BERZELIUS).

Dicuprosulfohypophosphit, $2Cu_2S \cdot P_2S$; rothbraunes Pulver, in welches die vorige Verbindung beim Glühen in einer Retorte übergeht.

Cuprisulfohypophosphit, $CuS \cdot P_2S$. Wenn eine ammoniakalische Kupferchloridlösung mit Schwefelphosphor versetzt wird, so entsteht ein schwarzbrauner Niederschlag. Es entsteht ferner, wenn gefälltes und im Vacuum getrocknetes Schwefelkupfer mit Schwefelphosphor, P_2S, behandelt wird. Durch die Reactionswärme wird ein Ueberschuss des letzteren verflüchtigt. Die letzten Spuren davon entfernt man durch Erhitzen im Wasserstoffstrom. Das Sulfosalz bleibt als braune Masse, die, an der Luft erhitzt, mit Phosphorflamme verbrennt. Beim Glühen im geschlossenen Gefäss bleibt das entsprechende Cuprosalz als Rückstand (BERZELIUS).

Cuprosulfophosphit, $2Cu_2S \cdot P_2S_3$. Nach BERZELIUS wird mittelst Alkalipolysulfids aus einer ammoniakalischen Kupferlösung Cupribisulfid gefällt. Das ausgewaschene und im Vacuum getrocknete Sulfid wird mit Schwefelphosphor, P_2S, vermischt. Unter starker Wärmeentwickelung findet Vereinigung statt. Nach dem Austreiben des überschüssigen Schwefelphosphors bleibt eine dunkelgelbe, entzündliche Masse, die beim Erhitzen auf schwache Rothgluth in der Retorte Dicuprosulfohypophosphit hinterlässt.

Dicuprisulfophosphat, $2CuS \cdot P_2S_5$, bildet sich nach BERZELIUS, wenn Cuprisulfohypophosphit mit Schwefel gelinde erwärmt wird:

$$2(CuS \cdot P_2S) + 4S = 2CuS \cdot P_2S_5 + P_2S,$$

wobei das eine Mol. Schwefelphosphor sich verflüchtigt. Durch gelindes Erwärmen der Verbindung geht dieselbe in ein gelbes Pulver, Octocuprisulfophosphat, $8CuS \cdot P_2S_5$, über.

Cuprosulfarsenit, $3Cu_2S \cdot 2As_2S_3$, ist das Mineral Binnit. Dasselbe bildet stahlgraue, rhombische Dodekaëder von der Härte 4·5 und dem Vol.-Gew. 4·48.

Ein Sulfoarsenit des Kupfers und Eisens ist der Tennantit, $4(Cu_2Fe)S \cdot As_2S_3$. Metallisch glänzende, rhombische Tetraëder und Dodekaëder von der Härte 4·3 bis 4·5 und dem Vol.-Gew. 3·5—4.

Cuprisulfarsenit, $2CuS \cdot As_2S_3$. Schwarzer Niederschlag aus der Lösung eines Cuprisalzes und der alkalischen Lösung des Arsentrisulfids. Beim Erhitzen der Verbindung destillirt zunächst Schwefel, dann Arsentrisulfid, und es bleibt eine metallisch glänzende Schmelze zurück.

Wenn man zu einer Lösung von Kaliumsulfarsenit Kupferhydroxyd setzt, bis die Farbe der Flüssigkeit sich nicht mehr verändert, so erhält man einen rothbraunen Niederschlag von $12CuS \cdot As_2S_3$. Aus dem Filtrat dieses Sulfosalzes wird durch Salzsäure die Verbindung $3CuS \cdot As_2S_3$ gefällt (BERZELIUS).

Digitized by Google

Cuprosulfarseniat, $(Cu_2S)_3 \cdot As_2S_5$, ist der rhombisch krystallisirende, auch derb vorkommende, metallgraue bis schwarze Enargit.

Cuprisulfarseniat, $(CuS)_2 \cdot As_2S_5$, wird aus Cuprisalzen mittelst Natriumsulfarseniats als dunkelblauer, beim Trocknen schwarz werdender Niederschlag gefällt, ferner aus einer sauren Lösung, welche Arsensäure und ein Kupfersalz enthält, mittelst Schwefelwasserstoffs. Wenn die Lösung Arsensäure im Ueberschuss enthält, so fällt erst das schwarze Sulfarsenat aus, dann gelbes Arsensulfid.

Bei Anwesenheit von Arsensulfid ist das Schwefelkupfer in Schwefelammonium etwas löslich, eine für die analytische Chemie wichtige Thatsache. Verdünntes Ammoniak zersetzt das sulfarsensaure Kupfer und löst nur Arsensulfid; concentrirte Ammoniakflüssigkeit löst auch etwas Schwefelkupfer, wobei es sich braun färbt.

Ein Ferrocuprosulfarsenat, $3Cu_2S \cdot 3FeS \cdot As_2S_5$, ist das Mineral Epigenit; kleine, stahlgraue, rhombische Prismen von der Härte 3·5 bildend.

Cuprosulfantimonit, $Cu_2S \cdot Sb_2S_3$, ist der Wolfsbergit oder Kupferantimonglanz, ein bleigraues, in rhombischen Prismen krystallisirendes Mineral; Härte 3·5, Vol.-Gew. 4·75—5.

Bleicuprosulfantimonit, $Cu_2S \cdot 2PbS \cdot Sb_2S_3$, ist das Mineral Bournonit, stahlgraue, rhombische Prismen von der Härte 2·5—3, Vol.-Gew. 5·7—5·9.

Ferrocuprosulfantimonit, $4(Cu_2, Fe)S \cdot Sb_2S_3$, ist der Panabas oder Antimonfahlerz, stahlgraue Tetraëder von der Härte 3—4, dem Vol.-Gew. 4·5 bis 5·2, oft noch Arsen, Silber, Zink und Quecksilber enthaltend.

Cuprosulfantimoniat. Durch Fällen einer Kupfersulfatlösung mit SCHLIPPE'schem Salz (Na_3SbS_4) erhält man einen schwarzen Niederschlag von $2Cu_2S \cdot CuS \cdot Sb_2S_5$, welcher beim Glühen unter Schwefelverlust übergeht in $3Cu_2S \cdot Sb_2S_5$ (RAMMELSBERG).

Kupfersulfocarbonat, $CuS \cdot CS_2$, fällt als braunschwarzes Pulver, wenn man eine Lösung von Calciumsulfocarbonat mit einer Kupfersalzlösung mischt. Beim Erhitzen der Verbindung entweicht erst Schwefelkohlenstoff, dann Schwefel, und es bleibt Cuprosulfid.

Kupfer-Ammoniak-Verbindungen.

Sowohl die Cupro- als auch die Cuprisalze gehen — ebenso wie die Verbindungen der verwandten Metalle Quecksilber und Silber, sowie der Metalle der Magnesiumgruppe und wie die Haloide des Calciums und Strontiums — mit Ammoniak Verbindungen in grosser Zahl ein. Diese Kupferammoniaksalze werden leicht zersetzt durch Einwirkung einer mässigen Wärme, durch Säuren, selbst durch einen grossen Ueberschuss von Wasser. Je mehr Ammoniakgruppen vorhanden sind, um so leichter tritt die Zersetzung ein.

Man kann diese Verbindungen als Ammoniumsalze ansehen, in welchen an Stelle von Wasserstoffatomen Ammoniumreste (NH_4) und Metalle getreten sind, oder man kann sie von einem zweiwerthigen Radical $-N\begin{smallmatrix} \diagup Cu- \\ \equiv (H)_3 \end{smallmatrix}$ ableiten. Dann hat das Cuprimonoammoniumchlorid die Formel $\begin{matrix} NH_3 \cdot Cl \\ | \\ Cu \cdot Cl \end{matrix}$, das Cupridiammoniumchlorid:

$$\begin{matrix} N \begin{smallmatrix} \diagup Cu \cdot Cl \\ \equiv (H_3) \end{smallmatrix} \\ | \\ NH_3 \cdot Cl \end{matrix} \text{, oder aber } Cu\begin{smallmatrix} \diagup NH_3 \cdot Cl \\ \diagdown NH_3 \cdot Cl \end{smallmatrix}.$$

In letzterem Falle ist in zwei Molekülen Ammoniumchlorid je ein Atom Wasserstoff durch Metalle vertreten. In diesem Ammoniumsalze können noch mehr Wasserstoffatome durch Ammonium ersetzt sein, so dass sich für Cupritetrammoniumchlorid die Formel $Cu\begin{smallmatrix} \diagup NH_2(NH_4) \cdot Cl \\ \diagdown NH_2(NH_4) \cdot Cl \end{smallmatrix}$ ergiebt.

Die Constitution der Verbindungen mit mehreren Molekülen Ammoniak kann aber auch so erklärt werden, dass mehrere der letzteren mit einander verbunden sind, so dass in Folge der Fünfwerthigkeit des Stickstoffs zweiwerthige Radicale entstehen

$$-NH_3-NH_3-,\quad -NH_3-NH_3-NH_3- \text{ u. s. w.}$$

Wenn nun die freien Valenzen dieser Radicale durch Metall und Chlor oder Säurereste gesättigt werden, so entstehen Metallammoniumverbindungen, wie

$$Cu\left\langle\begin{matrix}NH_3-Cl\\NH_3-Cl\end{matrix}\right.,\quad Cu\left\langle\begin{matrix}NH_3-NH_3\\NH_3-NH_3\end{matrix}\right\rangle SO_4 \text{ u. s. w.}$$

Es sind ferner auch, wie erwähnt, Verbindnngen von der Form

$$Cu\left\langle\begin{matrix}NH_3-Cl\\Cl\end{matrix}\right.,\quad Cu\left\langle\begin{matrix}NH_3-NH_3-Cl\\Cl\end{matrix}\right. \text{ u. s. w. denkbar.}$$

Kupferammoniak, $\overset{V}{N}H_2Cu$. Dieser Körper soll nach WEYL (183) entstehen, wenn man auf eine ammoniakalische Kupferchloridlösung Natriumamid einwirken lässt. Derselbe bildet eine dunkelblaue Masse von Metallglanz.

KERN (182) hat durch Elektrolyse eines Gemisches von Kupfersulfat und Ammoniumchlorid am negativen Pol eine schwammige Masse erhalten, die er als eine Verbindung von Kupfer und Ammonium ansieht.

Cuproammoniumoxyd, $Cu_2\left\langle\begin{matrix}NH_3\cdot NH_3\\NH_3\cdot NH_3\end{matrix}\right\rangle O$. Wenn die blaue ammoniakalische Lösung von Kupferoxyd mit Kupferdrehspänen zusammengebracht wird, so entfärbt sie sich allmählich und enthält dann vielleicht das Cuproammoniumoxyd. Durch Auflösen von Kupferhydroxydul in Ammoniak erhält man eine farblose Lösung, die an der Luft rasch blau wird und höchst reducirend wirkt. Mit Acetylen liefert sie einen rothen Niederschlag von Cuproacetylen.

Cupriammoniumhydroxyd, $Cu\left\langle\begin{matrix}NH_3\cdot NH_3\cdot OH\\NH_3\cdot NH_3\cdot OH\end{matrix}\right.$, bildet das SCHWEITZER'sche Reagens (s. oben pag. 307 u. 311).

MALAGUTI und SARZEAU (184) haben ein Cupriammoniumoxyd aus den Mutterlaugen von der Bereitung des Cupriammoniumchromats erhalten. Beim Eindampfen derselben in einer Ammoniak-Atmosphäre über Aetzkalk scheiden sich grosse, blaue Nadeln aus, die noch etwas Chromat enthalten. Unter einer Glocke in Gegenwart einer concentrirten Ammoniaklösung zerfliesst das Oxyd, während das Chromat fest zurückbleibt. Beim Verdampfen der blauen Flüssigkeit krystallisiren lange, blaue Nadeln von der Zusammensetzung $CuO\cdot 4NH_3+4H_2O$ oder $Cu\left\langle\begin{matrix}NH_3-NH_3\\NH_3-NH_3\end{matrix}\right\rangle O+4H_2O$.

Die Verbindung ist zerfliesslich und wird an der Luft und durch Wasser zersetzt. Beim Erwärmen entwickelt sich Ammoniak nnd Wasser, und es bleibt metallisches Kupfer.

Das Cupritetrammoniumhydroxyd und -oxyd werden wegen der eigenthümlichen Wirkung, die sie — wie übrigens die meisten Cupriammoniumverbindungen — auf Cellulose ausüben, seit kurzem in grossem Maassstabe verwendet. Nach einem englischen Patent von WRIGHT werden Lösungen dieser Körper hergestellt, indem durch einen mit Kupferspänen angefüllten Thurm Wasser oder Ammoniakflüssigkeit rieselt, während unten Luft und Ammoniakgas eintritt (185). Die Lösungen, die von Eisen nicht zersetzt werden, so dass man in eisernen Gefässen mit denselben operiren kann, werden benutzt, um gelatinirend oder pectisirend auf pflanzliche Gespinnstfasern, Papier u. s. w. einzuwirken. Eine Fabrik in Willesden Junction bei London stellt mit Hilfe dieser Lösungen wasserfeste Tapeten, Pappe für Dachdeckungen, Carton, Leinewand, Seilerwaaren u. s. w. her, die der Vermoderung nicht unterliegen, und die als »Willesden fabrics« in den Handel kommen (186).

KANE hat durch Behandlung von Kupferchlorid mit Ammoniak einen blauen Niederschlag von der Zusammensetznng $3CuO\cdot 4NH_3\cdot 6H_2O$ erhalten, der sich bei 140° in Ammoniak, Stickstoff, Wasser, Knpferoxyd und Kupfer zersetzt.

Cupriammoniumsulfid (189), $2CuS_3\cdot(NH_4)_2S$ oder $Cu_2(NH_4)_2S_7$. Dieser Körper ist von PELZER (188) durch Behandlung einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung mit Ammoniumsulfhydrat, bis der Niederschlag sich nicht mehr auflöst, und Verdunsten der Lösung bei Luftabschluss, dargestellt worden. Nach BLOXAM (190) entsteht derselbe, wenn man frisch gefälltes Kupfersulfid einige Minuten lang mit Schwefelammonium aufkocht.

Digitized by Google

VOHL (191) empfiehlt, allmählich eine Lösung von Kupferchlorür und Chlorammonium in gelbe Schwefelammoniumlösung, welche mit einer Schicht Petroleum bedeckt ist, zu giessen, bis ein bleibender Niederschlag entsteht. Man kann die Kupferchlorürlösung durch eine solche von Kupferchlorid nnd Natriumthiosulfat ersetzen.

Das Sulfid krystallisirt in granatrothen Nadeln. Es oxydirt sich schnell an der Luft nud verliert leicht Schwefelammonium, indem es schwarz wird. Es löst sich theilweise in Wasser; die gelbe Lösung wird bald grün und trübt sich. Kalilauge entwickelt beim Erwärmen Ammoniak. Ammoniak und Natriumcarbonat lösen es ohne Zersetzung. Salzsäure entwickelt Schwefelwasserstoff.

Cuproammoninmchlorid. Die Lösung das Kupferchlorürs in Ammoniak ist farblos und wird an der Luft rasch blau; sie wirkt höchst reducirend, scheidet z. B. aus Silbersalzen metallisches Silber ab. Ammoniakflüssigkeit von 0·927 Vol. Gew. (19·4 %) löst pro Liter 139·8 Grm. Kupferchlorür, solche von 0·948 Vol. Gew. (13 %) nur 92·8 Grm. MILLON und COMMAILE).

Wenn eine Salmiaklösung bei Luftzutritt mit Kupferspänen erhitzt wird, bis sich merklich Ammoniak entwickelt, so scheiden sich kleine, weisse Krystalle von der Zusammensetzung $Cu_2Cl_2 \cdot 2NH_3$ oder $Cu_2 \begin{matrix} < NH_3Cl \\ < NH_3Cl \end{matrix}$, Cuprodiammoniumchlorid, aus. Bei langsamer Abkühlung krystallisiren zugleich lange, violette, leicht veränderliche Prismen von Cuprocupritetraammoniumchlorid, $Cu_2Cl_2 \cdot CuCl_2 \cdot 4NH_3 + H_2O$, aus. Jene Krystalle werden von Wasser sersetzt, von Säuren, sowie von Salmiak gelöst, von Alkohol nicht verändert. Beim Erhitzen entweicht Ammoniak, und es bleibt Kupferchlorür. Die violetten Krystalle werden von Wasser und von Alkohol sowie von Säuren zersetzt; beim Kochen mit Wasser scheidet sich Kupferoxydul nnd ein gelbgrünes Pulver ab; an der Luft geglüht geben sie Wasser, Salmiak und Ammoniak aus, während Kupferchlorür zurückbleibt [RITTHAUSEN (193)].

DEHÉRAIN (194) hat durch Ueberleiten von trocknem Ammoniakgas über Kupferchlorür je nach der Temperatur drei verschiedene Produkte erhalten.

Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht $Cu_2Cl_2 \cdot 2NH_3$, welcher Körper sich noch weiter mit Salzsäure zu $Cu_2Cl_2 \cdot 2(NH_3 \cdot HCl)$ vereinigt. Die weissen Nadeln dieses Salzes sind so veränderlich, dass sie nur in der Mutterlauge sich conserviren.

Bei gelinder Wärme entsteht ein schwarzer, amorpher Körper, $Cu_2Cl_2 \cdot NH_3$, der mit Salzsäure ein Salz, $Cu_2Cl_2 \cdot NH_3 \cdot HCl$, giebt.

Durch langdauernde Einwirkung von Ammoniakgas entsteht die wenig beständige Verbindung $Cu_2Cl_2 \cdot 4NH_3$, die mit Salzsäure ein Salz, $Cu_2Cl_2 \cdot 4NH_4Cl + H_2O$, giebt. Durch Einwirkung von Sauerstoff auf die ammoniakalische Kupferchlorürlösung bilden sich blaue, leicht veränderliche Nadeln von der Zusammensetsung $Cu_2Cl_4O \cdot 4NH_3 + 3H_2O$ (?).

Cupriammoniumchlorid. Wenn in eine heisse Kupferchloridlösung Ammoniakgas geleitet wird, bis der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder völlig gelöst hat, so scheiden sich beim Erkalten dunkelblaue Oktaëder von der Zusammensetsung $CuCl_2 \cdot 4NH_3 + H_2O$ aus. Beim Trocknen werden sie grün nnter Ammoniakverlust. Anf 149° erwärmt, verlieren sie alles Wasser und die Hälfte Ammoniak, und es bleibt ein apfelgrünes Pulver, $CuCl_2 \cdot 2NH_3$. Dieses Cupridiammoniumchlorid bildet sich auch, wenn trocknes Ammoniakgas über erhitztes Kupferchlorid geleitet wird (GRAHAM). Bei noch höherer Temperatur zersetzt dasselbe sich in Ammoniak, Stickstoff, Salmiak und Kupferchlorür.

Bei gewöhnlicher Temperatur absorbirt Kupferchlorid begierig Ammoniakgas und wird zu einem blauen Pulver von der Zusammensetzung $CuCl_2 \cdot 6NH_3$ oder $Cu \begin{matrix} < NH_3 \cdot NH_3 \cdot NH_3Cl \\ < NH_3 \cdot NH_3 \cdot NH_3Cl \end{matrix}$. Dies Cuprihexammoniumchlorid löst sich in Wasser mit blauer Farbe und verliert, auf 150° erhitzt, 2 Mol. Ammoniak, indem es in Cupritetrammoniumchlorid übergeht. Bei noch höherer Temperatur entweicht Ammoniak und Salmiak, und es bleibt Kupferchlorür [H. ROSE (195), FARADAY].

Aus der Mutterlauge von der Bereitung des Cuprocupritetrammoniumchlorids (s. oben) hat RITTHAUSEN grüne, kubische Krystalle der Verbindung $CuCl_2 \cdot 2NH_3 \cdot 2NH_4Cl$ erhalten.

Cupriammoninmbromid. Anf Zusatz von Alkohol zu einer mit Ammoniak gesättigten concentrirten Kupferbromidlösung fällt nach RAMMELSBERG ein dunkelgrüner, krystallinischer

Digitized by Google

Niederschlag, $CuBr_2 \cdot 3NH_3$, aus. Derselbe ist in wenig Wasser löslich; beim Verdünnen der Lösung scheidet sich Kupferoxyd aus.

Ein zweites Bromid, $CuBr_2 \cdot 5NH_3$, bildet sich als blaues Pulver, wenn Ammoniakgas über trocknes Kupferbromid geleitet wird. Dasselbe zersetzt sich durch Wärme und durch Einwirkung von Wasser wie das vorige Salz (RAMMELSBERG (196).

Cuproammoniumjodid. Kupferjodür absorbirt nach RAMMELSBERG (197) 4 Mol. Ammoniak. Wenn man eine mit Ammoniak gesättigte Lösung eines Kupferoxydsalzes mit Kupferspänen in verschlossener Flasche digerirt, bis die Lösung entfärbt ist, und dieselbe dann in Jodkaliumlösung giesst, so fallen weisse Krystalle von Cuprotetrammoniumjodid, $Cu_2J_2 \cdot 4NH_3$ aus, die an der Luft unter Ammoniakabgabe grün werden.

Cupriammoniumjodid. Die Verbindung $CoJ_24NH_3 + H_2O$ entsteht nach RAMMELSBERG, wenn man mit Ammoniak benetztes Kupferjodür, nachdem es an der Luft blau geworden ist, in der Wärme auflöst, das beim Erkalten auskrystallisirende, nicht omgewandelte Jodür abscheidet und die Lösuog mit Akohol ausfällt. BERTHELOT hat denselben Körper dorch Fällen einer warmen ammoniakalischen Kupfersulfat- oder -acetatlösung mit Jodkaliom dargestellt. Das Jodid bildet blaue rhombische Krystalle, die dnrch Wärme zersetzt werden, indem anfangs Ammoniak, dann Jodammonium frei wird. In höherer Temperatur tritt Detonation ein, ond es bleibt Kupferjodür. Wasser zersetzt es unter Abscheidung grüner Flocken; siedender Alkohol wirkt ebenso.

Weon man die braune Lösung voo Kupferjodür in alkoholischer Jodlösuog bei 30° mit alkoholischem Ammoniak versetzt, so scheidet sich nach einigen Stunden ein Niederschlag der Verbindung $CuJ_2 \cdot 4NH_3 \cdot J_2$ in glänzenden, braunschwarzen, rhombischen Tafeln aus [JÖRGENSEN (198)]. Ao der Luft verändert sich der Körper, und beim Erhitzen desselben bleibt Kupferoxyd zurück. Mit Aikohol ood Quecksilber geschüttelt, bildet er eineo blauen Körper von der Zusammensetzung $CuJ_2 \cdot 4NH_3 \cdot HgJ_2$.

Die Verbindung $CuJ_2 \cdot 4NH_3 \cdot J_4$ entsteht, wenn die auf 50° erwärmten Lösungen von Cupriammoniumnitrat und von Jod-Jodkalium vermischt werden. Beim Erkalten scheidet sich ein brauner Niederschlag von rechteckigen Tafeln aus, die nicht getrocknet werden können, sondern unter Wasser aufbewahrt werden müssen (JÖRGENSEN).

Cupriammoniumthiosulfat. Nach SCHÜTTE (199) entsteht durch Vermischen der Lösoogeo von Natriomthiosulfat und einem ammoniakalischen Kupfersalz die in violetten Nadeln krystallisirende Verbiodung $2Na_2S_2O_3 \cdot Cu_2S_2O_3 \cdot Cu_2S_2O_3 \cdot 4NH_3$.

PELTZER (200) hat dieselbe Verbindung auf die Weise dargestellt, dass er eine Kupfersulfatlösung in zwei Thle. theilt und den einen mit Ammoniakgas sättigt, den andern mit Natriumthiosulfat im Ueberschuss versetzt und darauf beide mischt.

Das Salz entwickelt bei 100° Ammoniak, in böherer Temperatur verliert es schwefligsaures Ammoniak und Scbwefel und hinterlässt eioen schwarzen, aus Schwefelkupfer und Natriumsulfat bestehenden Rückstand. Das Salz ist löslich in wässrigem Ammoniak, sowie in Natriumthiosulfatlösung. Reines Wasser zersetzt dasselbe. Mit Salzsäure giebt es eine grüne Lösung, die bald braun wird. Kalilauge zersetzt es unter Entwickelung von Ammoniak und Abscheidung von Kupferoxyduloxyd.

Cupriammoniumsulfat. Die Verbindung $CuSO_4 \cdot 2NH_3$ oder $Cu\genfrac{}{}{0pt}{}{NH_3}{NH_3}SO_4$ entsteht nach KANE (187), wenn man das Cupritetrammoniumsulfat auf 149° erhitzt. Es bildet ein apfelgrüoes Pulver, das mit Wasser befeuchtet blau wird. Mit viel Wasser zersetzt es sich in Cupritetrammoniumsulfat, basisches Kopfersulfat und Ammoniumsulfat.

Durch vorsichtiges Erhitzen des Salzes bis auf 205° eotsteht die Verbindung $CuSO_4 \cdot NH_3$, welche GRAHAM auch durch Erhitzen des mit Ammooiak gesättigten wasserfreien Kupfersulfats erhalten hat. Bei stärkerem Erbitzen, auf 260°, geht auch das letzte Mol. Ammoniak fort, und es bleibt Kupfersulfat.

Cupritetrammoniumsulfat, $CuSO_4 \cdot 4NH_3 + H_2O$, scheidet sich auf Zusatz von Alkohol oder überschüssigem Ammoniak zu einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung in duokelblauen Prismen aus. An der Luft zersetzen sich dieselben unter Ammoniakverlust, indem sich ein grünes, aus basischem Kupfersulfat und Ammoniumsulfat bestehendes Pulver bildet. Längere

Digitized by Google

Zeit auf 149° erhitzt, geht es in Cupridiammoniumsulfat über (s. oben). Es löst sich in 1·5 Thln. kaltem Wasser. An der Luft oder nach Verdünnung mit viel Wasser scheidet sich aus der Lösung basisches Kupfersulfat aus. Zink, Cadmium, Blei fällen aus der Lösung metallisches Kupfer.

Cupripentaammoniumsulfat, $CuSO_4 \cdot 5NH_3$. Kupfersulfat absorbirt nach H. Rose (195) 5 Mol. Ammoniakgas unter beträchtlicher Wärmeentwickelung und wird zu einem blauen Pulver. Das Salz ist leicht löslich in Wasser. An feuchter Luft werden die Ammoniakmoleküle durch Wasser ersetzt, so dass die Verbindungen $CuSO_4 \cdot 4NH_3 + H_2O$ und $CuSO_4 \cdot 2NH_3 + 3H_2O$ entstehen [Mendeleieff (201)]. Das Pentaammoniumsulfat schmilzt bei Rothgluth, indem Ammoniak, Ammoniumsulfat und etwas Wasser abgeschieden werden, während der Rückstand Kupfersulfat und metallisches Kupfer enthält.

Cupriammoniumhyposulfat, $CuS_2O_6 \cdot 4NH_3$, entsteht, wenn man eine Lösung von unterschwefelsaurem Kupfer mit Ammoniak sättigt, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder verschwunden ist. Aus der Lösung scheidet das Salz sich alsbald in violetten Krystallen aus [Heeren (202)]. Nach Schweitzer (203) kann man das Salz durch Zersetzen einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung mit Bariumhyposulfat erhalten. Das Salz wird bei 160° grün; es ist ziemlich löslich in 40° warmem Wasser; bei 60° oder auf Zusatz von viel Wasser zersetzt sich aber die Lösung, indem Kupferhydroxyd und Ammoniumhyposulfat entstehen.

Ueberchlorsaures Kupfer-Ammoniak, $Cu(ClO_4)_2 \cdot 4NH_3 + 2H_2O$, wird aus einer mit Ammoniak übersättigten Lösung von Cupriperchlorat durch Alkohol in kleinen, blauen Nadeln ausgefällt. An der Luft wird das Salz grün; seine wässrige Lösung zersetzt sich durch Kochen in Ammoniumperchlorat und Kupferoxyd [Roscoe (204)].

Cupriammoniumbromat, $Cu(BrO_3)_2 \cdot 4NH_3$, in gleicher Weise aus bromsaurem Kupfer hergestellt, bildet ein dunkelblaues Krystallpulver, das durch Einwirkung der Wärme Stickstoff, Brom, Ammoniak und Wasser ausgiebt [Rammelsberg (205)].

Cupriammoniumjodat, $Cu(JO_3)_2 \cdot 4NH_3 + 3H_2O$, scheidet sich nach Berzelius nach Behandlung einer heissen Kupferjodatlösung mit Ammoniak beim Erkalten derselben in dunkelblauen Prismen aus. Durch Einwirkung der Wärme giebt das Salz Ammoniak, Jod, Sauerstoff und Wasser. Mit viel Wasser behandelt, geht das Salz in ein hellblaues Pulver über, das kein Jod mehr zu enthalten scheint (Rammelsberg).

Cupriammoniumnitrit. Wenn man die blaue, durch gleichzeitige Einwirkung von wässrigem Ammoniak und Luft auf metallisches Kupfer erhaltene Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft und den Rückstand mit heissem alkoholischem Ammoniak behandelt, so krystallisirt beim Erkalten des Filtrats das Salz $Cu(NO_2)_2 \cdot 2NH_3 + H_2O$ [Péligot (206)]. Bei 100° färbt es sich grün, indem Ammoniak und Wasser fortgehen und salpetrigsaures Kupfer im Rückstand bleibt.

In wenig Wasser löst es sich unter Ammoniakverlust. Die Lösung giebt beim Verdampfen salpetrigsaures Ammoniak und ein grünes krystallisirtes Salz von der Zusammensetzung $3CuO \cdot N_2O_3 \cdot 2NH_3 + H_2O$, welche Verbindung auch in der Mutterlauge von der Krystallisation des vorigen Salzes enthalten ist. Durch viel Wasser werden beide Nitrite zersetzt, indem türkisblaues Kupferhydroxyd entsteht. Die Salze sind explosiv.

Cupriammoniumnitrat entsteht durch Einleiten von Ammoniakgas in eine heisse gesättigte Lösung von Kupfernitrat, bis der anfangs entstehende Niederschlag sich wieder gelöst hat, und Verdampfen der Lösung [Kane (187), Marignac (207]. Nach Berzelius entsteht es auch durch Einwirkung von Ammoniakgas auf krystallisirtes Kupfernitrat. Es bildet blaue, rhombische Prismen von der Zusammensetzung $Cu(NO_3)_2 \cdot 4NH_3$. Aus der wässrigen Lösung fällt auf Säurezusatz basisches Nitrat. In der Wärme entwickelt es zunächst etwas Ammoniak, schmilzt und zersetzt sich dann mit Explosion (Kane).

Cupriammoniumphosphat. Gefälltes Kupferphosphat löst sich in wässrigem Ammoniak mit blauer Farbe. Auf Alkoholzusatz scheidet sich aus der Lösung ein dunkelblaues Oel ab, das beim Trocknen zu einer krystallinischen Masse wird. Diese ist nach Schiff (164) $Cu_3(PO_4)_2 \cdot 4NH_3$ zusammengesetzt.

Wenn man einer Lösung des Phosphats, $8CuO \cdot 3P_2O_5 + 11H_2O$, in Ammoniak absoluten, mit Ammoniak gesättigten Alkohol zusetzt, so bildet sich eine syrupöse Masse. Nach dem

Wiederauflösen derselben in Ammoniak und Behandlung der Lösung mit alkoholischem Ammoniak krystallisirt aus derselben das blaue Salz $2CuO \cdot 3P_2O_5 \cdot 20NH_3 + 21H_2O$. Dieses ist löslich in kaltem Wasser und giebt bei gewöhnlicher Temperatur unter Ammoniakverlust ein bläulich weisses Pulver [METZNER (208)].

Cupriammoniumpyrophosphat. Auf Zusatz von Alkohol zu einer ammoniakalischen Lösung von pyrophosphorsaurem Kupfer scheiden sich nach SCHWARZENBERG (209) wasserlösliche Krystalle der Verbindung $3Cu_2P_2O_7 \cdot 2CuO \cdot 8NH_3 + 8H_2O$ aus.

Durch Eindampfen der ammoniakalischen Lösung von pyrophosphorsaurem Kupfer fallen grüne Krystalle des Salzes $Cu_2P_2O_7 \cdot 4NH_3 + H_2O$. Dies Salz ist wenig löslich in Wasser und hinterlässt beim Glühen pyrophosphorsaures Kupfer (SCHIFF).

Cupriammoniumarsenat. Beim Verdampfen einer ammoniakalischen Lösung von arsensaurem Kupfer bleibt ein blaues Pulver, das in Gegenwart von Wasser sich hydratisirt und dann die Zusammensetzung hat: $2CuO \cdot As_2O_5 \cdot 4NH_3 + 3H_2O$. Beim Erwärmen verliert es Ammoniak und Wasser und zersetzt sich dann in Sauerstoff, Wasser, Arsensäure und Kupferoxyd (SCHIFF).

Durch Verdampfen einer ammoniakalischen Lösung von basischem Kupferarsenat hat DAMOUR (210) schöne blaue Prismen der Verbindung $6CuO \cdot 2As_2O_5 \cdot 6NH_3 + 4H_2O$ erhalten.

Cupriammoniummetantimoniat. Wenn antimonsaures Kupfer mit Ammoniak behandelt wird, so bildet es ein blaues, in Wasser unlösliches Pulver, welches nach SCHIFF (164) $Cu(SbO_3)_2 \cdot 2NH_3 + 2H_2O$ ist.

Cupriammoniumchromat. Wenn Ammoniakgas in Wasser geleitet wird, welches chromsaures Kupfer suspendirt enthält, so tritt unter Temperaturerhöhung Lösung ein. Durch starke Abkühlung scheiden sich aus der grünen Lösung rhombische Prismen von dunkelgrüner Farbe aus, welche $3CuO \cdot 2CrO_3 \cdot 10NH_3 + 2H_2O$ zusammengesetzt sind. Das Salz giebt an der Luft Ammoniak aus. Wasser zersetzt es in unlösliches basisches Kupferchromat und chromsaures Ammoniak. Aus der Mutterlauge von jeder Krystallisation erhält man beim Verdampfen derselben in einer Ammoniakatmosphäre blaue, zerfliessliche Krystalle von wasserhaltigem Kupferoxydammoniak, $CuO \cdot 4NH_3 + 4H_2O$. Das chromsaure Kupfer-Ammoniak wurde von BOETTGER zuerst beobachtet, von MALAGUTI (184) und SARZEAU näher untersucht.

Cupriammoniumborat wird auf Zusatz von Alkohol aus einer ammoniakalischen Lösung von Borax und Kupferacetat nach einiger Zeit ausgeschieden und bildet $2CuO \cdot 2B_2O_3 \cdot 4NH_3 + 6H_2O$. Als blauer Niederschlag fällt es aus Kupferacetatlösung auf Zusatz von Borsäure. Die wässrige Lösung des Salzes zersetzt sich beim Kochen, indem Kupferborat sich ausscheidet.

Cupriammoniumsilicat. Gefälltes Kupfersilicat giebt an Ammoniak etwas Kupfer ab, und es bleibt ein amorphes, blaues Pulver von der Zusammensetzung $CuO \cdot SiO_2 \cdot 2NH_3$.

Cupriammoniumcarbonat. Sowohl Kupferoxyd, als auch Kupfercarbonat löst sich in kohlensaurem Ammoniak. Nach Zusatz von Alkohol zu der concentrirten Lösung scheiden sich alsbald blaue Krystalle von der Zusammensetzung $CuCO_3 \cdot 2NH_3$ aus. Wasser zersetzt die Verbindung, indem ein basisches Kupfercarbonat $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + H_2O$ zurückbleibt.

Das Cupriammoncarbonat ist unlöslich in Alkohol und Aether. Beim Erwärmen im Kohlensäurestrom auf 200° sublimirt kohlensaures Ammoniak, und ein Theil Kupferoxyd wird reducirt. Bei noch höherer Temperatur wird unter lebhafter Reaction alles Kupferoxyd zu Metall reducirt [FAVRE (169)].

Analytisches Verhalten.

I. Erkennung der Kupferverbindungen.

a) Die Kupferoxydulsalze sind im Allgemeinen farblos oder roth. Die Lösungen derselben, sowohl die sauren, als auch die ammoniakalischen, absorbiren Kohlenoxydgas in bedeutender Menge, welches beim Erhitzen wieder entweicht.

Kali- und Natronhydrat sowie die Alkalicarbonate fällen aus Cuprosalzlösungen einen gelben Niederschlag von Kupferoxydul, der im Ueberschuss des Fällungsmittels nicht löslich ist und an der Luft durch Oxydation allmählich schwarzbraun wird.

Digitized by Google

Ammoniak sowie kohlensaures Ammoniak, im Ueberschuss zu der Cuprosalzlösung gesetzt, bildet bei völligem Ausschluss der Luft eine farblose Lösung, die bei Zutritt von Luft in Folge von Oxydation sofort blau wird.

Bariumcarbonat fällt bei gewöhnlicher Temperatur nichts.

Jodkalium bringt einen weissen Niederschlag von Kupferjodür hervor.

Cyankalium fällt weisses Kupfercyanür, das in einem Ueberschuss von Cyankalium leicht löslich ist. Schwefelammonium bringt in dieser Lösung keine Fällung von Schwefelkupfer hervor.

Kaliumsulfocyanat giebt eine weisse Fällung.

Ferrocyankalium ruft eine charakteristische rosafarbene Fällung hervor, die durch längere Einwirkung von Salzsäure weiss wird.

Ferricyankalium fällt rothbraun.

Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Kupfersulfür, ebenso Schwefelammonium aus neutralen Lösungen. Ein Ueberschuss des letzteren bewirkt keine Lösung.

b) Die Lösungen der Kupferoxydsalze sind meistens blau; die des Chlorids ist grün, wird aber beim Verdünnen mit Wasser blau. Ihr Verhalten gegen Reagentien ist folgendes:

Kali- oder Natronhydrat bildet einen voluminösen, blauen Niederschlag von Kupferhydroxyd, der sich in Ammoniak mit blauer Farbe löst. Durch Kochen mit überschüssigem Alkali wird derselbe schwarz und in Ammoniak unlöslich, indem er grösstentheils zu Kupferoxyd wird. Wenn Alkali in zur Fällung ungenügender Menge angewendet wird, so scheiden sich hellblaue oder grünliche Niederschläge von basischen Kupfersalzen aus.

Ammoniak in geringer Menge bewirkt einen grünlichen Niederschlag eines basischen Salzes, der sich sehr leicht im Ueberschuss von Ammoniak zu einer blauen Flüssigkeit auflöst. In der ammoniakalischen Lösung ruft Kali erst nach längerem Stehen eine blaue Fällung von Kupferhydroxyd hervor. Beim Kochen mit Kalihydrat bildet sich rasch ein schwarzer Niederschlag von Kupferoxyd.

Alkalicarbonat bringt bei gewöhnlicher Temperatur einen voluminösen blauen Niederschlag von gewässertem basischen Kupfercarbonat hervor, der beim Auswaschen compacter und grün wird. Wird nach dem Zusatz des Alkalicarbonats zu der Kupferlösung zum Sieden erhitzt, so geht der blaue Niederschlag unter Kohlensäureentwicklung in einen schwarzen über, der in Ammoniak löslich ist. Derselbe ist ein noch basischeres Carbonat; bei Anwendung von Kupfersulfat enthält derselbe nach dem Auswaschen stets eine beträchtliche Menge Schwefelsäure.

Natriumbicarbonat giebt einen voluminösen, blauen Niederschlag, im Ueberschuss des Fällungsmittel zu einer hellbläulichen Flüssigkeit löslich, durch Auswaschen dichter und grün werdend.

Ammoniumcarbonat wirkt wie Ammoniak.

Bariumcarbonat fällt schon in der Kälte den grössten Theil des Kupfers als basisches Carbonat. Beim Kochen ist die Fällung vollständig und der Niederschlag ist schwarz.

Natriumphosphat bewirkt einen bläulich weissen Niederschlag von Cupriphosphat, der in Ammoniak löslich ist.

Schwefelwasserstoff bringt in neutralen, sauren oder alkalischen Lösungen einen schwarzen Niederschlag von Schwefelkupfer hervor, der in verdünnter Säure sowie in Alkalien unlöslich ist, ein wenig löslich in Schwefelammonium, unlös-

Digitized by Google

lich dagegen in Natriumsulfhydrat. Heisse Salpetersäure löst Kupfersulfid unter Abscheidung von Schwefel. Cyankalium löst völlig.

Schwefelammonium fällt ebenfalls Schwefelkupfer.

Jodkalium fällt aus den Kupferoxydsalzlösungen Kupferjodür, indem Jod frei wird, welches die Flüssigkeit braun färbt. Wenn man dies Jod durch ein Reductionsmittel, wie schweflige Säure oder Eisenvitriol, beseitigt, so kommt die rein weisse Farbe des Niederschlags zum Vorschein. Das Kupferjodür ist im Ueberschuss des Fällungsmittels, sowie in Ammoniak löslich. Die ammoniakalische Lösung ist farblos, färbt sich aber an der Luft rasch blau.

Cyankalium bringt einen gelbgrünen Niederschlag von Kupfercyanid hervor, der im Ueberschuss der Reagens leicht auflöslich ist. Aus dieser Lösung wird durch Schwefelammonium kein Schwefelkupfer gefällt.

Ferrocyankalium fallt rothbraunes Ferrocyankupfer, das in Salzsäure unlöslich ist. Sehr empfindliche Reaction. Durch Ammoniak wird der Niederschlag zersetzt, aber nicht aufgelöst.

Ferricyankalium fällt gelbgrünes Ferricyankupfer, unlöslich in Salzsäure.

Kaliumchromat bewirkt eine rothbraune Fällung von Cuprichromat, das sich in Ammoniak mit smaragdgrüner Farbe löst, auch in Salpetersäure löslich ist.

Natriumthiosulfat reducirt die Cuprisalzlösungen in der Kälte. Auf Zusatz von Salzsäure fällt dann Kupfersulfür aus. In der Wärme scheidet sich aus den Cuprisalzlösungen auf Zusatz von Natriumthiosulfat Kupfersulfür aus, während sich Schwefelsäure bildet.

Arsenige Säure in Gegenwart von Alkali reducirt und fällt Kupferoxydul aus.

Zinnchlorür bewirkt eine weisse Fällung von Kupferchlorür.

Ferrosalze wirken ebenfalls reducirend. Aus einer Mischung von gleichen Molekülen Ferrosulfat und Cuprisulfat wird durch Ammoniak Eisenoxydhydrat gefällt, in der farblosen Lösung ist ein Cuproammoniaksalz enthalten.

Schweflige Säure ruft in einer Kupfervitriollösung einen rothen Niederschlag von Cupro-Cuprisulfit hervor; die Reduction ist niemals vollständig. Bei Gegenwart von Alkali entsteht ein farbloses Doppelsulfid.

Phosphor, Zink, Cadmium, Zinn, Eisen fällen metallisches Kupfer aus seinen Lösungen. In schwach schwefelsaurer Lösung kann man mittelst einer Stahlnadel $\frac{1}{300000}$ Kupfer durch Röthung derselben erkennen. In einer weingeistigen Lösung von Kupfernitrat oder in wässriger von weinsaurem Kupferoxydkali tritt die Reaction mit Eisen nicht ein, schwierig in einer möglichst neutralen salpetersauren Lösung, garnicht, wenn etwas Silber vorhanden ist. Metallisches Zink bekommt bei der Kupferausscheidung zuerst einen schwarzen Ueberzug.

Löthrohrreactionen. Die Kupfersalze färben die Löthrohrflamme grün, nur Chlor- und Bromkupfer färben blau.

Durch Schmelzen mit Soda auf Kohle entsteht eine Kugel von metallischem Kupfer.

Mit Borax bildet sich eine durchsichtige Perle, die in der Hitze grün, nach dem Erkalten hellblau ist. In reducirender Flamme wird die Perle braunroth und undurchsichtig; bei sehr geringer Kupfermenge tritt diese charakteristische Reaction erst nach einem Zusatz von etwas Zinn ein.

Phosphorsalz giebt dieselbe Reaction.

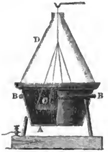
Digitized by Google

Qantitative Bestimmnng und Trennung des Kupfers.

1. Bestimmung als metallisches Kupfer. Aus einer schwefel- oder salzsauren Kupferlösung fällt man das Kupfer durch reines metallisches Zink. Man benutzt nicht Eisen, weil dies immer kleine Mengen Kohle enthält. Man bringt etwas freie Säure enthaltende Kupferlösung in eine gewogene Platin- oder Porcellanschale und legt ein Stückchen Zink (besser Cadmium) hinein. Wenn alles Zink gelöst ist (auf Zusatz von Salzsäure darf keine Gasentwicklung eintreten), so giesst man die Lösung, welche durch Ferrocyankalium oder Schwefelwasserstoff nicht gebräunt werden darf, ab, wäscht den ausgeschiedenen Kupferschwamm mit heissem Wasser, dann mit Alkohol aus, trocknet und wägt.

2. Elektrolytisches Verfahren. Diese ursprünglich von LUCKOW (211) angegebene Methode wird jetzt vielfach und mit bestem Erfolge ausgeführt. Zur Erzeugung des galvanischen Stromes benutzt man eine Batterie MEIDINGER'scher Elemente, oder, was bequemer ist, eine CLAMOND'sche thermoelektrische Säule. Das Kupfer wird gewöhnlich mittelst einer von HERPIN angegebenen Vorrichtung abgeschieden (Fig. 208). Es ist dies eine Platinschale *A*, welche auf einem Dreifuss *B* ruht und mit dem negativen Pol der Thermosäule in Verbindung gesetzt wird. Die positive Elektrode wird von der Platinspirale *C* (Fig. 209) gebildet. Das Ganze wird mit dem Glastrichter *D* bedeckt. Die verdünnte schwefelsaure Lösung, etwa 50—60 Cbcm., wird in die gewogene Platinschale gegeben. Bei der Elektrolyse setzt sich das Kupfer in der Schale ab und wird wie vorhin aus dem Mehrgewicht derselben bestimmt. Hat man z. B. eine Kupfer-Nickellegirung zu analysiren, so wird dieselbe in Salpetersäure gelöst, die Lösung fast zur Trockne verdampft und mit Wasser, dem ein wenig Schwefelsäure zugesetzt ist, der Elektrolyse unterworfen. Dabei scheidet das Kupfer in der beschriebenen Weise sich aus. Die rückständige Lösung wird erst mit Natron, dann mit Ammoniak übersättigt und nun in die Platinschale gebracht. Bei Einwirkung des elektrischen Stromes scheidet sich nun das Nickel aus und wird, wie vorher das Kupfer, gewogen.

Als positive Elektrode kann man auch eine Platinspirale von der Form (Fig. 210) anwenden, während der negative Pol von einem Platinkegel (Fig. 211)



(Ch. 208.)

(Ch. 209.)

(Ch. 210.)

(Ch. 211.)

gebildet wird, welcher die Spirale concentrisch, umgiebt. Die Spirale hat ein Gewicht von etwa 16 Grm., der Conus von etwa 20 Grm. Letzterer, auf welchen das Kupfer sich abscheidet, wird gewogen. Die Entfernung des Kegels, der nicht vollständig in die Flüssigkeit eintauchen soll, vom Fuss der Platinspirale wird je nach dem Kupfergehalte verändert. Für kupferreiche Substanzen wendet man eine Entfernung von 1 Centim., für eisenreiche von 0·5 Centim. an.

Digitized by Google

Eine Bedingung für das Gelingen der Elektrolyse ist die Abwesenheit von Salzsäure. Das geeignetste Verhältniss zwischen freier Salpetersäure (von 1·2 Vol.-Gew.) und Wasser ist wie 1 : 100 Vol. Der mit dem Kupfer überzogene Platinconus muss aus der Flüssigkeit entfernt werden, während der Strom noch im Gange ist, da sonst die freie Säure Kupfer auflösen könnte, oder man entfernt durch Aufgiessen von Wasser und unter Anwendung eines Hebers die saure Flüssigkeit aus der Schale, bis das Ablaufende nicht mehr sauer reagirt.

Die Metalle, welche aus saurer Lösung nicht abgeschieden werden, sind: Zink, Eisen, Nickel, Kobalt und Chrom. Am positiven Pol scheiden sich ab: Blei, Mangan, etwas Silber, die ersteren in Form von Superoxyden; am negativen Pol: Quecksilber, sodann Kupfer mit der grösseren Menge Silber, Wismut, darauf viel später Selen, Antimon und Arsen. Die elektrolytische Kupferbestimmung erfordert also die Abwesenheit der zuletzt genannten Elemente. Dann ist das Verfahren ausgezeichnet, allerdings etwas langsam. Die Elektrolyse, etwa 1 Grm. Substanz vorausgesetzt, dauert 12—18 Stunden, wenn der Strom so regulirt ist, dass er in 30 Minuten im Voltameter 90—100 Cbcm. Gas entwickelt.

Durch Auflösen des Kupfers, welches an dem Platinconus oder der Schale haftet, in Salpetersäure stellt man diese, bezw. den Conus wieder zum Gebrauch fertig.

3. Bestimmung als Kupfersulfür. Dieses sehr genaue Verfahren eignet sich für solche Lösungen, aus denen durch Schwefelwasserstoff, Natriumthiosulfat oder Kaliumsulfocyanat ausser Kupfer keine andern Metalle gefällt werden. Das durch Schwefelwasserstoff gefällte Kupfersulfid, CuS, setzt sich gut ab und kann schnell filtrirt werden. Das Schwefelkupfer oxydirt sich sehr leicht an der Luft; der getrocknete Niederschlag eignet sich deshalb nicht zum Wägen. Nach dem Trocknen verbrennt man das Filter und glüht den Niederschlag mit der Asche nach Zusatz von etwas Schwefelpulver im Wasserstoffstrom in dem Rose'schen Tiegel, einem Porcellantiegel, an dessen Deckel sich eine Gaszuleitungsröhre anschliesst. Man erhält dann Kupfersulfür, Cu_2S. In sehr vielen festen Verbindungen des Kupfers, besonders den Oxyden, dem Sulfat, Carbonat und Salzen anderer flüchtiger Säuren kann man das Kupfer gut nach der beschriebenen Weise bestimmen, indem man das Pulver der Substanz direkt mit Schwefelpulver mengt und im Wasserstoffstrom glüht.

Die Fällung des Kupfers, anstatt mit Schwefelwasserstoff, mit Natriumthiosulfat auszuführen, ist nicht zu empfehlen, da das letztere Reagens mit dem Kupfer ein Doppelsalz bildet, so dass bei grossem Ueberschuss desselben gar kein Kupfer ausgefällt werden kann.

Dagegen giebt die von Rivot empfohlene Fällung des Kupfers als Rhodankupfer (Cuprosulfocyanat) ein sehr gutes Resultat. Die Lösung kann etwas, aber nicht zu stark sauer sein. Man leitet schweflige Säure ein und setzt Rhodankalium zu, so lange als ein weisser Niederschlag sich abscheidet. Ein Ueberschuss des Reagens ist zu vermeiden, weil sich sonst Rhodankupfer löst. Man wägt entweder den bei 100° getrockneten Niederschlag, $Cu_2(CNS)_2$, oder besser man glüht ihn mit Schwefelpulver im Wasserstoffstrom, wodurch er in Kupfersulfür, Cu_2S, verwandelt wird. Man kann auf diese Weise das Kupfer von sehr vielen anderen nicht fällbaren Metalloxyden trennen.

4. Bestimmung als Kupferoxyd. Man fällt die in einer Platinschale befindliche kochende Kupferlösung mit Alkalihydrat. Bei einem grossen Ueber-

schuss des Alkali bleibt etwas Kupfer gelöst. Der Niederschlag ist schwer völlig auszuwaschen. Die Bestimmung als Sulfür ist deshalb vorzuziehen.

5. Bestimmung des Kupfers auf maassanalytischem Wege.

a) Bestimmung mit Natriumthiosulfat. Aus einer Cuprisalzlösung wird durch Jodkalium Kupferjodür gefällt, und eine ebenso grosse Menge Jod, wie in diesem enthalten, wird ausgeschieden.

$$2CuSO_4 + 4KJ = Cu_2J_2 + 2K_2SO_4 + J_2.$$

Dieses Jod kann nach der Bunsen'schen Methode mit einer Lösung von Natriumthiosulfat titrimetrisch bestimmt worden. Dies Verfahren ist neuerdings von Westmoreland (212) empfohlen und eingehend beschrieben worden.

b) Bestimmung mit Cyankalium. Durch Uebersättigen einer Cuprisalzlösung, z. B. Cuprinitrat mit Ammoniak, stellt man die tiefblau gefärbte Lösung von Cuprinitratammoniak, $Cu(NO_3)_2 \cdot 4NH_3$ her. Setzt man zu dieser Lösung, wie Parkes zuerst angegeben hat, eine titrirte Lösung von Cyankalium, so kann man das Verschwinden der blauen Farbe und damit den Vollzug der folgenden Reaction genau feststellen.

$$Cu(NO_3)_2 \cdot 4NH_3 + 4KCN = Cu(CN)_2 \cdot 2KCN + 2KNO_3 + 4NH_3.$$

Der Titer der Cyankaliumlösung wird auf eine ammoniakalische Kupferlösung von bekanntem Gehalt gestellt, welche man durch Auflösen von 10 Grm. Kupfer in Salpetersäure und Verdünnen der mit Ammoniak übersättigten Flüssigkeit zu 1 Liter erhält. Bei Ausführung der Analyse müssen ungefähr dieselben Concentrationsverhältnisse inne gehalten werden wie bei der Titerstellung der Lösungen. Auch verschiedene Temperatur und Gegenwart von mehr oder weniger überschüssigem Ammoniak können das Resultat beeinflussen.

Bei Anwesenheit von Zink, Nickel, Mangan und Kobalt muss das Kupfer als Kupfersulfid ausgefällt werden, wobei geringe Mengen Arsen und Antimon nicht schädlich sind. Man löst das Schwefelkupfer in Königswasser, übersättigt mit Ammoniak und titrirt bei 40° mit Cyankaliumlösung. Silber ist vorher durch Kochsalz oder Salzsäure auszuscheiden.

Steinbeck (213) empfiehlt, das Kupfer aus seiner salzsauren Lösung erst mit Zink zu fällen, dann in gemessener Menge Salpetersäure zu lösen und die Lösung mit einer gemessenen Menge Ammoniak zu übersättigen und darauf zu titriren. Es werden auf diese Weise andere das Resultat beeinträchtigende Verbindungen entfernt.

c) Andere titrimetrische Methoden sind angegeben von Fr. Weil (214) mittelst Zinnchlorür: $2CuCl_2 + SnCl_2 = Cu_2Cl_2 + SnCl_4$, wobei das Verschwinden der grünen Farbe des Kupferchlorids das Ende der Reaction anzeigt; von Galetti (215), Ausfällen des Kupfers mittelst Ferrocyankaliums aus essigsaurer Lösung; von Schwarz (216), Titriren des Kupfers in essigsaurer Lösung mittelst xanthogensauren Kaliums, wodurch ein schön gelber, sich leicht absetzender Niederschlag entsteht; von Fleitmann (217), Auflösen des mit Zink gefällten Kupfers in Eisenchloridlösung und Titriren des entstandenen Eisenchlorürs mit übermangansaurem Kalium; von Mohr (218), Reduction der mit Kochsalz versetzten Erze mit reinem Eisendraht im verschlossenen Gefässe und Titrirung des entstandenen Eisenchlorürs mit Kaliumpermanganat; von Schützenberger und Riesler (219), Titriren mif hydroschwefligsaurem Natrium bei Siedehitze und Luftausschluss, wobei nach vollständiger Entfärbung bei weiterem Zusatz des Reagens Gelbfärbung durch Ausscheidung von metallischem Kupfer eintritt; von Volhard, welcher aus saurer, mit schwefliger Säure gesättigter Lösung das

Cuprosalz durch Ammoniumsulfocyanat fällt und den Ueberschuss des Reagens mit Silberlösung zurücktitrirt.

Die Trennung des Kupfers von Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Mangan, Uran, Chrom, den Erden, alkalischen Erden und Alkalien geschieht durch Schwefelwasserstoff in saurer Lösung. Die mitgefällten Schwefelverbindungen von Antimon, Arsen, Gold, Platin und Zinn werden durch Digeriren mit Schwefelnatrium in Lösung gebracht.

Neben Kupfer werden aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff noch gefällt: Blei, Cadmium, Quecksilber, Silber und Wismut.

Zur Trennung vom Blei versetzt man die Lösung mit Schwefelsäure mit einem Zusatz von wenig Alkohol, wodurch alles Blei als Sulfat gefällt wird.

Die Trennung vom Cadmium erfolgt zweckmässig durch Fällung des Kupfers als Rhodankupfer. Ferner wird durch Ammoniumcarbonat das Cadmium ausgefällt, während das Kupferoxyd nebst etwas Cadmiumoxyd gelöst bleibt. Letzteres scheidet sich beim Stehen an der Luft allmählich als Carbonat aus.

Auch durch Cyankalium kann man die Trennung beider Oxyde bewirken. Man setzt zu der Lösung Cyankalium, bis der Niederschlag sich wieder gelöst hat, und leitet dann durch die Lösung der Doppelcyanide Schwefelwasserstoff, wodurch nur Schwefelcadmium gefällt wird. Nachdem überschüssiger Schwefelwasserstoff verjagt worden ist, kann aus der filtrirten Lösung das Kupfer durch Salzsäure gefällt werden; besser ist es, die Lösung mit Salzsäure und Salpetersäure zu kochen, bis alle Cyanwasserstoffsäure verjagt ist und dann das Kupfer durch Schwefelwasserstoff zu fällen.

Sind beide Metalle als Sulfide gefällt, so kann man sie mittelst verdünnter Schwefelsäure (1 Säure zu 5 Wasser), wodurch nur das Schwefelcadmium gelöst wird, von einander trennen (HOFMANN).

Nach BACKELANDT (223) wird in einer mit Glycerin versetzten Lösung von Kupfer und Cadmium das letztere als Hydroxyd gefällt, während das Kupfer in Lösung bleibt. Durch Kochen des Filtrats mit Glucose wird das Kupfer als Oxydul gefällt. Dies wird durch Glühen in Oxyd übergeführt und dann gewogen.

Quecksilber kann man wie das Cadmium mittelst Cyankaliums und Schwefelwasserstoff vom Kupfer scheiden.

Silber fällt man aus der salpetersauren Lösung mittelst Salzsäure und fällt sodann das gelöst bleibende Kupfer mit Schwefelwasserstoff. Durch Behandlung mit Cyankalium und Schwefelwasserstoff wie beim Cadmium kann man das Silber als Sulfid ausfällen, während Kupfer in Lösung bleibt.

Wismut kann wie das Cadmium mittelst Cyankalium und Schwefelwasserstoff vom Kupfer getrennt werden, oder durch Cyankalium allein, indem man die verdünnte Lösung mit Natriumcarbonat in geringem Ueberschuss versetzt und dann mit Cyankaliumlösung erwärmt. Diese löst nur das Kupfer als Kaliumkupfercyanid auf, während Wismutcarbonat zurückbleibt.

Am besten setzt man der nicht stark sauren Lösung in Salpetersäure Salzsäure oder Salmiak zu und verdünnt mit viel Wasser, worauf sich Wismutoxychlorid, BiOCl, abscheidet. Eine Probe des Filtrates mit Wasser darf keinen Niederschlag mehr geben.

Kupferoxydul trennt man von Kupferoxyd, indem die bei möglichstem Luftabschluss hergestellte Lösung mit Bariumcarbonat digerirt wird. Dadurch wird das Oxyd gefällt, und das gelöst bleibende Oxydul lässt sich auf maassanalytischem Wege mit Kaliumpermanganat bestimmen.

Digitized by Google

Um Kupferoxydul im Garkupfer zu bestimmen, löst man etwa 2 Grm. Silbernitrat in 100 Cbcm. Wasser und giebt ungefähr 1 Grm. der Kupferprobe hinzu. Es tritt dann folgende Zersetzung in der Kälte ein:

$$3Cu_2O + 6AgNO_3 + 3H_2O = 2Cu_2H_3NO_6 + 2CuN_2O_6 + 6Ag.$$

Nachdem man die Kupfernitratlösung abfiltrirt hat, löst man den ausgewaschenen Rückstand, welcher aus basischem Kupfernitrat und Silber besteht, in Salpetersäure, fällt das Silber mit Chlorwasserstoffsäure und bestimmt das Kupfer im Filtrat. Dessen Menge, mit 1·5 multiplicirt, giebt die Menge des als Oxydul vorhanden gewesenen Kupfers; durch Multiplication mit 1·68948 erhält man die Menge des Kupferoxyds, mit 0·18948 die des im Kupferoxydul enthaltenen Sauerstoffs [HAMPE (221)].

v. KNORRE (222) benutzt die Unlöslichkeit des Kupfernitroso-β-naphtols zur Trennung des Kupfers vom Blei, Cadmium, Magnesium, Mangan, Quecksilber, Zink, Aluminium u. s. w. Die Metalle müssen als Sulfate oder Chloride vorhanden sein. Ueberschüssige Säure wird durch Ammoniak abgestumpft, worauf man mit Salzsäure schwach ansäuert. Zu der siedenden, möglichst concentrirten Flüssigkeit wird ein Ueberschuss von Nitroso-β-naphtol hinzugefügt, welches in siedender 50proc. Essigsäure gelöst ist. Nach einigen Stunden wird der Niederschlag kalt filtrirt und mit kaltem Wasser ausgewaschen. Der getrocknete Niederschlag wird im Porcellantiegel unter Zusatz von Oxalsäure oder oxalsaurem Ammoniak vorsichtig verascht und als Kupferoxyd gewogen.

RUD. BIEDERMANN.

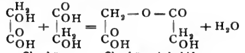
L

Lactone und Lactonsäuren.*) Die als Lactone bezeichneten Verbindungen sind Esteranhydride von Oxysäuren.

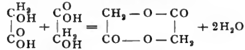
*) 1) FITTIG, Ann. 200, pag. 21. 2) BREDT u. FITTIG, Ann. 200, pag. 259. 3) GEISLER, Ann. 208, pag. 37. 4) BREDT, Ann. 208, pag. 55. 5) FITTIG u. HJELT, Ann. 208, pag. 67. 6) FITTIG u. KRAFFT, Ann. 208, pag. 71. 7) MESSERSCHMIDT, Ann. 208, pag. 92. 8) WOLFF, Ann. 208, pag. 104. 9) FITTIG, Ann. 208, pag. 111. 10) GOTTSTEIN, Ann. 216, pag. 29. 11) YOUNG, Ann. 216, pag. 38. 12) Ders., Ann. 216, pag. 45. 13) HJELT, Ann. 216, pag. 52. 14) BEER, Ann. 216, pag. 77. 15) JAYNE, Ann. 216, pag. 97. 16) PENFIELD, Ann. 216, pag. 119. 17) WOLFF, Ann. 216, pag. 127. 18) CHANLAROFF, Ann. 226, pag. 325. 19) RÜHLMANN u. FITTIG, Ann. 226, pag. 343. 20) FROST, Ann. 226, pag. 363. 21) WORINGER, Ann. 227, pag. 1. 22) ROEDER, Ann. 227, pag. 13. 23) FITTIG, Ann. 227, pag. 25. 24) WEINSTEIN, Ann. 227, pag. 31. 25) SCHNEEGANS, Ann. 227, pag. 79. 26) ERDMANN, Ann. 227, pag. 247. 27) FITTIG, Ann. 227, pag. 261. 28) ERDMANN, Ann. 228, pag. 176. 29) WOLFF, Ann. 229, pag. 249. 30) HANTZSCH, Ann. 222, pag. 1. 31) NEUGEBAUER, Ann. 227, pag. 97. 32) EINHORN, Ber. 1883, pag. 2208. 33) BASLER, Ber. 1883, pag. 3001. 34) PRAUSNITZ, Ber. 1884, pag. 595. 35) PINNER, Ber. 1882, pag. 579. 36) FITTIG, Ber. 1883, pag. 373. 37) HJELT, Ber. 1883, pag. 333. 38) Ders., Ber. 1883, pag. 1258. 39) FITTIG, Ber. 1884, pag. 201. 40) Ders., Ber. 1884, pag. 3012. 41) Ders., Ber. 1885, pag. 2523. 42) Ders., Zeitschr. Chem. 1868, pag. 595. 43) ROTERING, Ber. 1875, pag. 320; Inaug.-Diss. Berlin 1875. 44) ZINCKE, Ber. 1875, pag. 319. 45) HESSERT, Ber. 1878, pag. 237. 46) TIEMANN u. REIMER, Ber. 1879, pag. 993. 47) RABOURDIN, BERZELIUS' Jahresber. 25, pag. 601. 48) KEKULÉ, Ann. Suppl. I, pag. 338. 49) SWARTS, Zeitschr. Chem. 1867, pag. 646. 50) LIMPRICHT, Ann. 165, pag. 274. 51) WREDEN, Ber. 1869, pag. 552. 52) Ders., Ann. 163, pag. 323. 53) SAYTZEFF, Ann. 171, pag. 258. 54) FITTIG, Ann. 216, pag. 26. 55) HJELT, Ber. 1882, pag. 629. 56) ERLENMEYER, Ber. 1880, pag. 303. 57) KILIANI, Ann. 218, pag. 361. 58) Ders., Ber. 1886, pag. 1916. 59) TAFEL, Ber. 1886, pag. 2414; 1887, pag. 249. 60) WISLICENUS, Ber. 1887, pag. 401. 61) Ders., Ann. 233, pag. 101. 62) V. MEYER u. MÜNCHMEYER, Ber. 1886, pag. 1706. 63) BREDT, Ber. 1880, pag. 748. 64) SAYTZEFF, Ber. 1880, pag. 1061. 65) FRÜHLING, Monatsh. Chem. 3, pag. 696. 66) PERKIN, Ber. 1884, pag. 54, 323. 67) SAYTZEFF, Ber. 1881, pag. 2687. 68) Ders., Journ. f. pr. Chem. (2) 25, pag. 61. 96) GRODZKI, Ber. 1884, pag. 1369. 70) BLOCK u. TOLLENS, Ber. 1886, pag. 706. 71) HJELT, Ber. 1883, pag. 2624. 72) LANDSBERG, Ann. 200, pag. 51. 73) KILIANI u. KLEEMANN, Ber. 1884, pag. 1296. 74) KILIANI, Ber. 1885, pag. 642. 75) Ders., Ber. 1887, pag. 339. 76) HJELT, Ber. 1882, pag. 617. 77) KILIANI, Ber. 1885, pag. 631. 78) LIEBERMANN u. SCHEIBLER, Ber. 1883, pag. 1821. 79) WISCHIN, Ann. 143, pag. 262. 80) EMMERT u. FRIEDRICH, Ber. 1882, pag. 1851. 81) STÜRCKE, Ann. 223, pag. 310. 82) THORNE, Journ. chem. soc. 1881 (I.), pag. 336. 83) PECHMANN, Ber. 1882, pag. 881. 84) PELIGOT, Compt. rend. 89, pag. 918; Ber. 1880, pag. 196; SCHEIBLER's Zeitschr. f. Rübenzucker-Indnstie, Bd. IV, pag. 37, 94, 95; V, pag. 19. 85) SCHEIBLER, Ber. 1880, pag. 2212. 86) KILIANI, Ber. 1882, pag. 2953. 87) v. LIPPMANN, SCHEIBLER's Zeitschr. f. Rübenzucker-Industrie, Bd. V, pag. 108.

Digitized by Google

An der Bildung von Esteranhydriden betheiligen sich von einigen Oxysäuren (Glycolsäure, Milchsäure) je zwei Moleküle:

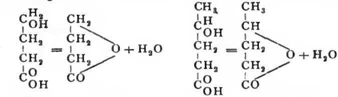


Glycolsäure Glycolsäure-Anhydrid (Erstes Esteranhydrid).



Glycolsäure Glycolid (Zweites Esteranhydrid).

Andere Oxysäuren bilden Esteranhydride durch Austritt eines Moleküls Wasser aus einem einzigen Molekül:



γ-Oxybuttersäure γ-Butyrolacton γ-Oxyvaleriansäure γ-Valerolacton.

88) Descloiseaux, Compt. rend. 89, pag. 922. 89) Peligot, Compt. rend. 90, pag. 1141. 90) Herrmann u. Tollens, Ber. 1885, pag. 1333. 91) Dubrunfaut, Moniteur scientif. 1882, pag. 520. 92) Cuisinier, Ebend., pag. 521. 93) Kiliani, Ber. 1883, pag. 2625. 94) Ders., Ber. 1886, pag. 3029. 95) Ders., Ber. 1886, pag. 767. 96) Ders., Ber. 1885, pag. 3066. 97) Ders., Ber. 1886, pag. 1914. 98) Wreden, Ber. 1869, pag. 552; Ann. 163, pag. 323. 99) Kachler, Ann. 162, pag. 264. 100) Fittig, Ann. 172, pag. 151. 101) Rudzinsky-Rudno, Inaug.-Dissert. Würzburg 1879. 102) Wreden, Ann. 187, pag. 171. 103) Fittig, Ann. 188, pag. 76. 104) Ritthausen, Journ. pr. Chem. 103, pag. 239. 105) Markownikoff, Ann. 182, pag. 348. 106) Lippmann, Ber. 1882, pag. 1156. 107) Bredt, Ber. 1881, pag. 1780. 108) Block, Kreckeler u. Tollens, Ann. 238, pag. 287. 109) Bromeis, Ann. 37, pag. 297. 110) Rabourdin, Ann. 52, pag. 391. 111) Cailliot, Ann. chim. phys. (3) 21, pag. 27. 112) Ekman, Akad. Afhandl. Stockholm 1861; Limpricht's Lehrb., pag. 1016. 113) Mielck, Ann. 180, pag. 45. 114) Williams, Ber. 1873, pag. 1094. 115) Chautard, Pharm. Centralbl. 1855, pag. 863. 116) Fittig u. Mielck, Ber. 1874, pag. 649. 117) Roser, Ann. 220, pag. 254. 118) Hempel, Ann. 180, pag. 71. 119) Fock, Zeitschr. Kryst. 7, pag. 590. 120) Kekulé, Ann. Suppl. 1, pag. 346. 121) Swarts, Jahresber. 1873, pag. 582. 122) Meilly, Ann. 171, pag. 153. 123) Liebermann, Ann. 171, pag. 182. 124) Limpricht, Ann. 165, pag. 253. 125) Lies-Bodart, Compt. rend. 43, pag. 391. 126) Bell, Ber. 1879, pag. 1271. 127) Bode, Ann. 132, pag. 95. 128) Wichelhaus, Ann. 135, pag. 248. 129) de la Motte, Ber. 1879, pag. 1571. 130) Ador, Ber. 1871, pag. 627. 131) Schmiedeberg u. Meyer, Zeitschr. physiol. Chem. 3, pag. 422. 132) Spiegel, Ber. 1882, pag. 1964. 133) Külz, Zeitschr. f. Biologie 22, pag. 478. 134) Thierfelder, Unters. über d. Glycuronsäure. Strassburg 1887. 135) Fittig u. Erdmann, Ann. 227, pag. 242. 136) Roser, Ber. 1884, pag. 2778. 137) Erdmann, Ber 1884, pag. 415. 138) Weltner, Ber. 1884, pag. 66. 139) Ders., Ber. 1885, pag 790. 140) Baeyer u. Perkin, Ber. 1884, pag. 59. 141) Knorr, Ber. 1884, pag. 2863. 142) Fittig, Ber. 1885, pag. 3411. 143) Berert, Journ. de pharm. 17, pag. 696 (1831); Berzelius' Jahresber. 12, pag. 256. 144) Stein, Journ. pr. Chem. 91, pag. 100; 93, pag. 366. 145) Bolley, Ebend. 93, pag. 354. 146) Möller u. Strecker, Ann. 113, pag. 56. 147) Spiegel, Ann. 219, pag. 1. 148) Fittig, Wöhler's Grundriss d. organ. Chem., 11. Aufl., 1887. 149) Fittig, Ber. 1887, pag. 3179.

Die in letzterer Weise entstehenden »inneren« Esteranhydride sind es, welche man als **Lactone** bezeichnet.

Ob die Bildung von Esteranhydriden, wie bei der Glycolsäure, unter Condensation zweier Moleküle der Säure, oder ob sie, wie bei der γ-Oxybuttersäure, innerhalb eines einzigen Moleküls stattfindet, hängt davon ab, ob die beiden Kohlenstoffatome, welche die alkoholische und die saure Hydroxylgruppe tragen, direkt mit einander verbunden, oder ob sie durch eine oder mehrere Kohlenstoffatome von einander getrennt sind (vergl. 56, 9, 54).

Die **α-Oxysäuren**, bei denen jene Kohlenstoffatome direkt verbunden sind, liefern Anhydride, soweit solche überhaupt bekannt sind, nur unter Condensation zweier Moleküle.

Bei den **β-Oxysäuren**, wie der β-Oxypropionsäure, $CH_2(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$, der β-Oxybuttersäure, $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$, u. s. w., führt die Wasserabspaltung in der Regel (vergl. unten) nicht zu irgend welchen Anhydriden, sondern zu ungesättigten Säuren:

$$\underset{\substack{\text{Hydracrylsäure}\\(\beta\text{-Oxypropionsäure})}}{CH_2(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H} = \underset{\text{Acrylsäure}}{CH_2{:}CH\cdot CO_2H} + H_2O$$

$$\underset{\beta\text{-Phenylhydracrylsäure}}{C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H} = \underset{\text{Zimmtsäure.}}{C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CO_2H} + H_2O$$

Die **γ-Oxysäuren** und die **δ-Oxysäuren** hingegen gehen durch Abspaltung von Wasser aus einem einzigen Molekül in Lactone über, und zwar so leicht, dass häufig schon bei dem Versuch, die freien Säuren aus ihren Salzen abzuscheiden, statt ihrer die Lactone erhalten werden.

$$\underset{\gamma\text{-Oxybuttersäure}}{CH_2(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H} = \underset{\gamma\text{-Butyrolacton}}{\begin{array}{l}CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\ |\qquad\qquad\;\; |\\ O \text{———} CO\end{array}} + H_2O$$

$$\underset{\text{Phenyl-}\gamma\text{-Oxybuttersäure}}{C_6H_5\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H} = \underset{\text{Phenyl-}\gamma\text{-Butyrolacton.}}{\begin{array}{l}C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\\ \qquad\;\; |\qquad\qquad |\\ \qquad\;\; O \text{———} CO\end{array}} + H_2O$$

Man unterscheieet **eigentliche** (γ-)**Lactone** und **δ-Lactone**.

Von den einfachsten δ-Lactonen der Fettkörperklasse ist bisher nur das Caprodeltalacton, $\begin{array}{l}CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\ \qquad\; |\qquad\qquad\qquad |\\ \qquad\; O \text{————} CO\end{array}$, bekannt. Ausserdem gehört zu den δ-Lactonen das als Condensationsprodukt des Acetessigesters erhaltene »Mesitenlacton« (30). Deltalactone der aromatischen Reihe sind die Cumarine und Hydrocumarine (s. unten).

Einige β-Oxysäuren vermögen ebenfalls Lactone zu bilden. Beispiele solcher β-Lactone sind bisher nur aus der aromatischen Reihe bekannt:

Nitrophenylmilchsäurelactone, $C_6H_4(NO_2)\cdot CH{<}{\begin{array}{c}CH_2\\O\end{array}}{>}CO$ (32—34).

Ueber ein nicht aromatisches Lacton, $C_6H_{10}O_2$, wurde von KILIANI (77) die Vermuthung ausgesprochen, dass es dasjenige der α-Methoxylvaleriansäure, also ein β-Lacton sei.

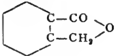
Als ein **α-Lacton**, $\begin{array}{l}CH_3\\CH_3\end{array}{>}C{:}CH\cdot C{\begin{array}{l}\diagup CH_3\\ \diagdown CO\\ \;|\;\diagup\\ O\end{array}}$, hat PINNER (35) ein Anhydrid der Mesitonsäure gedeutet.

Als **Phtalide** und **Cumarine** bezeichnet man gewisse Lactone, in welchen zwei Kohlenstoffatome des Lactonrings zugleich Glieder eines Benzolrings sind:

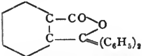
Die **Phtalide** sind γ-Lactone. Der einfachste hierher gehörige Körper ist das speciell als »Phtalid« bezeichnete γ-Lacton der o-Oxymethylbenzoesäure:

Digitized by Google

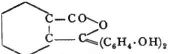
$C_6H_4\langle{}^{CO}_{CH_2}\rangle O$. Von ihm leiten sich die übrigen Phtalide ab durch Ersetzung des Wasserstoffs der CH_2-Gruppe durch Reste von Benzolen, resp. von Phenolen oder Anilinen. Die Derivate des Phtalids mit zwei Phenolresten werden »Phtaleïne« genannt.



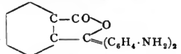
Phtalid



Diphenylphtalid (Phtalophenon)

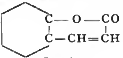


Dioxydiphenylphtalid (Phenolphtaleïn)

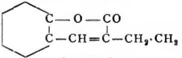


Diamidodiphenylphtalid.

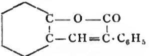
Die Cumarine sind δ-Lactone, zeigen übrigens, z. B. Alkalien gegenüber, ein anderes Verhalten, als alle übrigen Lactone. Sie leiten sich ab von dem speciell als Cumarin bezeichneten δ-Lacton der Cumarinsäure:



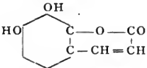
Cumarin



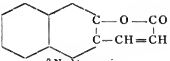
Butyrcumarin



Phenylcumarin



Daphnetin (Dioxycumarin)



β-Naphtocumarin.

Den Cumarinen schliessen sich als ihre Hydroverbindungen analog constituirte gesättigte δ-Lactone an, wie $C_6H_4\langle{}^{O\,-\,CO}_{CH_2\cdot CH_2}$, das δ-Lacton der o-Hydrocumarsäure (»Melilotsäureanhydrid«). Diese entsprechen in ihrem chemischen Verhalten durchaus den δ-Lactonen der Fettreihe.

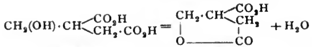
Lactonsäuren nennt man die Carbonsäuren von Lactonen, wie die Butyrolactoncarbonsäure, $\underset{O\text{———}CO}{CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H}$.

Sie sind innere Anhydride von Oxydicarbonsäuren und entstehen aus den letzteren, — vorausgesetzt, dass sich eins der Carboxyle zum Hydroxyl in der γ-Stellung befindet, auf gleiche Weise und ebenso leicht, wie die Lactone selber aus den γ-Oxymonocarbonsäuren:

$$CH_2(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H = \underset{O\text{———}CO}{CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2} + H_2O$$

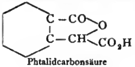
γ-Oxybuttersäure γ-Butyrolacton.

Digitized by Google

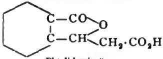


Itamalsäure Paraconsäure.

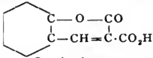
Auch Carbonsäuren der Phtalide und Cumarine sind bekannt:



Phtalidcarbonsäure



Phtalidessigsäure



Cumarincarbonsäure.

Das weitaus am längsten bekannte von allen Lactonen ist das Cumarin. Von Fittig wurde 1868 zuerst diejenige Atomgruppirung in dem Cumarin angenommen, welche die jetzt als Lactone bezeichneten Verbindungen charakterisirt (42).

In den inneren Anhydriden der o-Benzhydrylbenzoesäure (43) und o-Benzhydrylisophtalsäure (44), $C_6H_4\langle{}^{CO}_{CH}\rangle O$ $\langle C_6H_5$ und $CO_2H \cdot C_6H_3\langle{}^{CO}_{CH}\rangle O$ $\langle C_6H_5$, dem Phtalid (45), dem Umbelliferon (einem Oxycumarin) (46) u. s. w. lernte man weitere Lactone der aromatischen Reihe kennen.

In der Fettkörpergruppe kannte man bis 1880 nur einige Lactone zweibasischer Säuren, also Lactonsäuren, nämlich ausser der schon lange bekannten Terebinsäure (47) (Lacton der Diaterebinsäure) die Aconsäure (48) (Lacton der Itamalsäure), die Muconsäure (50) (Lacton der Oxyhydromuconsäure) und die Camphonsäure (51, 52) (Lacton der β-Oxycamphersäure).

Von den einfachen Lactonen der Milchsäurereihe wurde zuerst 1867 das Diäthylbutyrolacton, $\underset{O\text{———}CO}{(C_2H_5)_2 \cdot C \cdot CH_2 \cdot CH_2}$, in unreinem Zustande gewonnen, aber für ein Diketon gehalten (79). Ihm folgte 1874 das Butyrolacton, $\underset{O\text{———}CO}{CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2}$, welches aber damals für den Aldehyd der Bernsteinsäure galt (53).

Im Uebrigen sind jene einfachsten Lactone erst durch die umfangreichen Untersuchungen von Fittig und seinen Schülern bekannt geworden (1—29).

Die Bezeichnung »Lactone« wurde 1880 von Fittig (1) eingeführt.

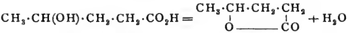
Hier sollen diejenigen Lactone und Lactonsäuren behandelt werden, bei welchen sich nicht Kohlenstoffatome eines Benzolrings an der Bildung des Lactonrings betheiligen.

Ueber Phtalide, Phtaleïne und ihre Derivate s. unter »Phtalide.«

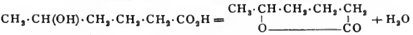
Ueber Cumarine und ihre Derivate s. unter »Cumarverbindungen (Bd. III, pag. 52).

Bildungsweisen.

a) Die γ-Oxysäuren (und, soweit untersucht, auch die δ-Oxysäuren) zerfallen sehr leicht in Lactone und Wasser (9, 54):



γ-Oxyvaleriansäure γ-Valerolacton.



δ-Oxycapronsäure δ-Caprolacton.

Die genannten Oxysäuren erleiden diese Zersetzung häufig schon bei gewöhnlicher Temperatur, sodass sich die Lactone schon bilden, wenn man die Oxysäuren aus den Lösungen ihrer Salze frei zu machen versucht. In allen Fällen wird durch Wärme der Zerfall in Lacton und Wasser herbeigeführt.

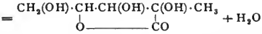
Die γ-Oxysäuren scheinen mit steigendem Kohlenstoffgehalt immer unbeständiger zu werden (19).

Sowie die einbasischen γ-Oxysäuren unter Wasserabgabe in die Lactone übergehen, so liefern diejenigen zweibasischen Oxysäuren, in welchen das Hydroxyl sich in der γ-Stellung zu einem der beiden Carboxyle befindet, durch denselben Vorgang und mit derselben Leichtigkeit die Lactonsäuren (14).

Sind nicht neben einer Hydroxylgruppe mehrere Carboxyle, sondern umgekehrt neben einer Carboxylgruppe mehrere Hydroxyle vorhanden, so scheint sich auch bei solchen Polyoxysäuren immer dasjenige Hydroxyl an der Bildung des Lactonrings zu betheiligen, welches sich in der γ-Stellung zum Hydroxyl befindet (57, 58):

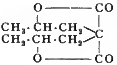
$$CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C(OH)\!<\!\begin{matrix}CH_3\\ CO_2H\end{matrix}$$

Saccharinsäure



Saccharin.

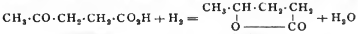
Säuren endlich, welche nicht nur zwei Carboxylgruppen, sondern in γ-Stellung zu diesen auch noch zwei Hydroxylgruppen besitzen, bilden Dilactone. So ist z. B. die Dioxydipropylmalonsäure, $\begin{matrix}CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\\ CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}CO_2H\\ CO_2H\end{matrix}$, im freien Zustande nicht beständig, sondern zerfällt in Wasser und das Nonodilacton,



(13).

b) Nach dem Gesagten kann jede Reaction, welche zu γ-Oxysäuren oder deren Salzen führt, auch für die Gewinnung der Lactone benutzt werden.

Man erhält diese z. B., wenn man auf γ-Ketonsäuren Natriumamalgam einwirken lässt, die Lösung mit Salzsäure übersättigt und nöthigenfalls erwärmt (8):



Lävulinsäure Valerolacton.

c) Ebenso werden aus Fettsäuren, welche eine CH-Gruppe enthalten und sich deshalb durch Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung hydroxyliren lassen, durch diese Operation und Zusatz von Säure die Lactone anstatt der freien Oxysäure gewonnen, falls sich jene CH-Gruppe in der γ-Stellung zum Carboxyl befand (4).

$$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H + O = \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$$

Isocapronsäure γ-Oxyisocapronsäure.

$$= \begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\begin{matrix}C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ | \qquad\quad | \\ O\text{———}CO\end{matrix} + H_2O$$

Isocaprolacton.

d) Ungesättigte Säuren, bei welchen das γ-Kohlenstoffatom mit dem β- oder mit dem δ-Kohlenstoffatom durch doppelte Bindung verknüpft ist, werden durch kurzes Erwärmen mit etwa 60proc. Schwefelsäure in die isomeren γ-Lactone verwandelt (36, 27):

$$C_6H_5\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot CO_2H = \begin{matrix}C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\\ | \qquad\qquad | \\ O\text{————}CO\end{matrix}$$

Phenylisocrotonsäure Phenylbutyrolacton.

Auch bei dieser Reaction wird zunächst durch Addition von Wasser zu der ungesättigten Säure eine Oxysäure entstehen.

Durch zu langes Erhitzen mit der Schwefelsäure werden die Lactone häufig in polymere Säuren übergeführt (36).

Wie die bezeichneten einbasischen ungesättigten Säuren durch Erwärmen mit Schwefelsäure in die Lactone übergeführt werden, so erhält man aus den entsprechenden zweibasischen ungesättigten Säuren durch die gleiche Behandlung Lactonsäuren (27):

$$CH_2{:}CH\cdot CH\!<\!\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H\\ | \qquad\qquad | \\ O\text{————}CO\end{matrix}$$

Butyrolactoncarbonsäure

$$\text{oder } \begin{matrix}CH_2\\ | \\ CH_2\end{matrix}\!\!>C\!<\!\begin{matrix}CO_2H\\CO_2H\end{matrix}\ ?\ (23).$$

Vinaconsäure.

e) Sehr allgemein lassen sich die Lactonsäuren (anstatt der zunächst entstehenden, aber im freien Zustande nicht beständigen Oxysäuren) mittelst der Perkin'schen Reaction gewinnen, d. h. durch Erhitzen von Aldehyden mit den Natriumsalzen zweibasischer Säuren der Fettreihe und Essigsäureanhydrid (25, 41):

$$C_6H_{13}\cdot CHO + \begin{matrix}CO_2Na\\ | \\ CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2Na\end{matrix} = C_6H_{13}\cdot CH(OH)\cdot \overset{\displaystyle CO_2Na}{\overset{|}{C}}H\cdot CH_2\cdot CO_2Na$$

Oenanthol Bernsteinsaures Natrium Hexitamalsaures Natrium.

$$C_6H_{13}\cdot CH(OH)\cdot \overset{\displaystyle CO_2H}{\overset{|}{C}}H\cdot CH_2\cdot CO_2H = \begin{matrix}C_6H_{13}\cdot CH\cdot \overset{\displaystyle CO_2H}{\overset{|}{C}}H\cdot CH_2\\ | \qquad\quad | \\ O\text{———}CO\end{matrix} + H_2O$$

Hexitamalsäure. Hexylparaconsäure.

f) Lactone entstehen, wenn die in der γ-Stellung halogensubstituirten Fettsäuren mit Wasser gekocht oder in der Kälte mit kohlensauren Alkalien neutralisirt werden (9):

$$CH_3\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H = \begin{matrix}CH_3\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\\ | \qquad\qquad | \\ O\text{————}CO\end{matrix} + HBr$$

γ-Bromcapronsäure γ-Caprolacton.

Die Bildung der Lactone bei dieser Reaction ist eine direkte; sie erfolgt nicht etwa secundär aus zunächst entstehenden Oxysäuren. Das Caprolacton z. B. entsteht aus der Bromcapronsäure unter Bedingungen, bei welchen das oxycapronsaure Natrium vollkommen beständig sein würde (5).

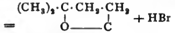
In diese Rubrik gehört auch die Ueberführung ungesättigter Säuren in die

Digitized by Google

isomeren Lactone mittelst Bromwasserstoff, wobei die Bildung der bromirten gesättigten Säuren als Zwischenprodukte anzunehmen ist (1, 9):

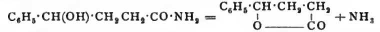
$$(CH_3)_2\cdot C:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H + HBr = (CH_3)_2\cdot CBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$$

Brenzterebinsäure γ-Bromisocapronsäure



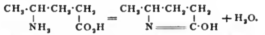
Isocaprolacton.

g) Aehnlich wie die γ-Oxysäuren leicht in die Lactone übergehen, spalten sich auch ihre Amide, welche aus den Lactonen durch Addition von Ammoniak entstehen, in der Hitze oder beim Behandeln mit Natronlauge oder verdünnter Salzsäure leicht wieder in Ammoniak und die Lactone (39, 29, 31):

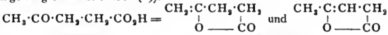


Amid der Phenyl-γ-Oxybuttersäure Phenylbutyrolacton.

Die γ-Amidosäuren, für welche jene Additionsprodukte von Lactonen und Ammoniak anfänglich gehalten werden konnten (39), spalten ihrerseits beim Erhitzen nicht Ammoniak, sondern Wasser ab (59):



h) γ-Ketonsäuren gehen bei der Destillation unter Wasserverlust theilweise in ungesättigte Lactone über (29):

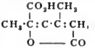


Lävulinsäure Angelikalactone.

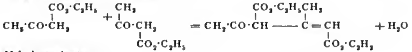
Man kann annehmen, dass hierbei durch Wanderung eines Wasserstoffatoms an die benachbarte Carbonylgruppe zunächst die γ-Oxysäuren $CH_2:C(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ und $CH_3\cdot C(OH):CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$ entstehen.

i) An die letzte Reaction schliesst sich die von HANTZSCH (30) entdeckte Bildung eines δ-Lactons aus dem Acetessigester.

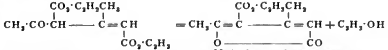
Durch Behandeln des letzteren mit kalter Schwefelsäure erhält man ein festes Condensationsprodukt, welches beim Neutralisiren mit alkoholischer Kalilauge das Kaliumsalz und den Ester der »Mesitenlactoncarbonsäure«,



liefert. Wahrscheinlich wird hierbei aus dem Acetessigester zunächst der Ester einer Ketonsäure gebildet, der dann unter Alkoholabspaltung denjenigen der Lactonsäure liefert:

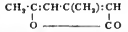


2 Mol. Acetessigester.



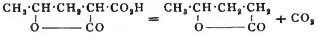
Mesitenlactoncarbonsäureester.

Beim Erhitzen der Mesitenlactoncarbonsäure über 200° entsteht durch Kohlensäureabspaltung das »Mesitenlacton«

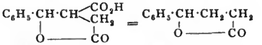


k) Lactone entstehen durch Abspaltung von Kohlensäure aus den meisten

Lactonsäuren, wenn diese der trockenen Destillation unterworfen (3, 13) oder mit mässig verdünnter Schwefelsäure (28) erhitzt werden:

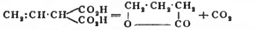


Valerolactoncarbonsäure — Valerolacton.



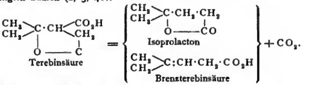
Phenylparaconsäure — Phenylbutyrolacton.

Auch diejenigen zweibasischen, ungesättigten Säuren, welche sich durch Schwefelsäure in die isomeren Lactonsäuren überführen lassen (vergl. unter d), liefern Lactone, wenn man sie der Destillation unterwirft:



Vinaconsäure — Butyrolacton.

Häufig entstehen bei der Destillation der Lactonsäuren neben den Lactonen die damit isomeren ungesättigten Säuren (2, 3, 41):



Gewisse Lactonsäuren übrigens, wie die mit der Terebinsäure isomere Caprolactoncarbonsäure (37), sind ohne wesentliche Zersetzung destillirbar.

Allgemeine Eigenschaften.

Die einfachen Lactone der Milchsäurereihe sind bei gewöhnlicher Temperatur farblose, eigenthümlich riechende Flüssigkeiten, von denen die ersten drei, das Butyrolacton, Valerolacton und Caprolacton, selbst bei — 18° nicht erstarren. Die beiden erstgenannten sind in jedem Verhältniss, die höheren Glieder weniger leicht in Wasser löslich.

Die Lösungen reagiren neutral. Durch wiederholtes Ausschütteln mit viel Aether lassen sich die Lactone ihren wässrigen Lösungen entziehen. Auch durch Eintragen von kohlensaurem Kalium werden sie aus diesen Lösungen abgeschieden (9).

Die bekannten phenylirten Lactone, wie das Phenylbutyrolacton, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, schwer löslich in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Aether (15).

Alle Lactone sind ohne Zersetzung destillirbar, auch mit Wasserdämpfen unverändert flüchtig (9). Ihre Siedepunkte liegen höher als diejenigen der isomeren ungesättigten Säuren (55).

Chemische Umsetzungen.

Charakteristisch für die Lactone, anderen Anhydriden gegenüber, ist die Leichtigkeit, mit der sie sich aus den entsprechenden Säuren (den γ- und δ-Oxysäuren) bilden, und dementsprechend der verhältnissmässig grosse Widerstand, welchen sie umgekehrt der Ueberführung in jene Oxysäuren entgegensetzen. Erst bei sehr anhaltendem Kochen ihrer wässrigen Lösung tritt diese letztere ein, wird auch nie vollständig, sondern schreitet nur bis zu einem Gleichgewichtszustand fort, weil die Oxysäuren ihrerseits durch Kochen mit Wasser theilweise in Lactone übergeführt werden.

Digitized by Google

Die Beständigkeit der γ-Oxysäuren und damit die Fähigkeit der Lactone, sich durch Kochen mit Wasser in dieselben überführen zu lassen, scheint mit steigendem Kohlenstoffgehalt rasch abzunehmen, sodass z. B. das Valerolacton nur zu einem geringeren Bruchtheil in γ-Oxyvaleriansäure übergeführt wird, als unter gleichen Umständen das Butyrolacton in γ-Oxybuttersäure (36, 18, 19). Geringe Mengen Salzsäure scheinen die Bildung der Oxysäuren beim Kochen der Lactone mit Wasser vollständig zu verhindern (18).

Die vollständige Umwandlung der Lactone in Salze der Oxysäuren wird langsam durch Kochen mit kohlensauren Alkalien oder Erdalkalien, schnell durch Kochen mit den freien Basen (am zweckmässigsten Barythydrat) erreicht (1, 9).

Die Lactonsäuren geben, wenn sie mit kohlensauren Salzen oder in der Kälte mit freien Alkalien neutralisirt werden, meistens nur die lactonsauren Salze, beim Kochen aber mit einem Ueberschuss von freien Alkalien oder Barytwasser entstehen die Salze der entsprechenden zweibasischen Oxysäuren.

Beim Erhitzen spalten sich die Lactonsäuren meistens in Kohlensäure, Lactone und die mit den letzteren isomeren ungesättigten Säuren.

Mit Ammoniak vereinigen sich die Lactone in alkoholischer oder wässriger Lösung zu den Amiden der Oxysäuren. Diese Amide zerfallen schon beim Erhitzen für sich, sowie bei der Behandlung mit kalter, verdünnter Salzsäure oder Natronlauge wieder in Ammoniak und das Lacton (39, 29, 31).

Bei starkem Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure gehen die Lactone wesentlich in die entsprechenden Fettsäuren über (19). Diese Reaction verläuft erst in so hoher Temperatur (über 200°), dass man aus hydroxylirten Lactonen häufig durch Kochen mit Jodwasserstoff und Phosphor die Hydroxyle entfernen kann, ohne noch den Lactonring zu sprengen (58). In manchen Fällen entstehen durch tiefer greifende Reduction anstatt der Fettsäuren Kohlenwasserstoffe (95).

Durch anhaltendes Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure (gleichen Volumen Säure und Wasser) werden die Lactone in Säuren übergeführt, die mit ihnen polymer sind (36, 28). So entsteht aus dem Phenylbutyrolacton,

$$\begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ \quad O \text{------------} CO \end{array}$$

, eine zweibasische Säure:

$$C_{20}H_{20}O_4\cdot\left(\begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ \qquad\quad \| \\ C_6H_5\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H\,? \end{array}\right).$$

Bei dem Phenylbutyrolacton wurde beobachtet, dass es sich mit den Halogenwasserstoffsäuren direkt zu den betreffenden substituirten Phenylbuttersäuren vereinigt (39).

Trocknes Cyankalium addirt sich mit Lactonen, welche die erforderliche sehr hohe Temperatur vertragen, zu den Kaliumsalzen cyanirter Carbonsäuren (61):

$$CH_3\cdot\begin{array}{l} CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ O \text{---------} CO \end{array} + CNK = \begin{array}{l} CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ \qquad\;\; | \qquad\qquad\; | \\ \qquad CN \qquad\quad CO_2K \end{array}$$

Valerolacton — γ-Cyanvalerians. Kalium.

Die Lactone vermögen sich mit freiem Phenylhydrazin zu verbinden (62), aber nicht wie die Aldehyde und Ketone unter Wasseraustritt, sondern durch direkte Addition, wie mit freiem Ammoniak (60).

Lässt man metallisches Natrium in gelinder Wärme auf eine Lösung der Lactone in absolutem Aether einwirken, so entstehen feste Natriumverbindungen, die durch Wasser sofort wieder zersetzt werden (4). Aehnliche Verbindungen bilden sich aus Natriumäthylat und den Lactonen, wobei gleiche Moleküle sich

Digitized by Google

zu addiren scheinen (40). Auch diese Verbindungen sind sehr wenig beständig und regeneriren beim Ansäuern ihrer Lösung die Lactone. Wird aber das Gemisch des Natriumäthylats mit den Lactonen (Caprolacton, Valerolacton) anhaltend im Wasserbade erwärmt, so entstehen die Natriumverbindungen von Condensationsprodukten der Lactone. Diese Condensationsprodukte werden durch Salzsäure als in Wasser fast unlösliche, neutrale Oele abgeschieden, welche noch den allgemeinen Charakter der Lactone besitzen. Sie sind entstanden durch Zusammentreten von 2 Mol. des Lactons unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser. Beim Erhitzen dieser Condensationsprodukte mit verdünnter Natronlauge entstehen sehr schwer lösliche, krystallisirbare Säuren, welche mit den ursprünglichen Lactonen polymer sind:

$$2C_5H_8O_2 = C_{10}H_{14}O_3 + H_2O,$$
$$C_{10}H_{14}O_3 + NaOH = C_{10}H_{15}NaO_4.$$

Beim Erhitzen spalten diese Säuren leicht Kohlensäure ab (40).

Diejenigen Lactonsäuren, welche durch Vereinigung von Aldehyden mit Bernsteinsäure entstehen (die Homologen der Paraconsäure), verflüchtigen sich bei der Destillation theilweise unzersetzt; grösstentheils aber zerfallen sie in Kohlensäure und einbasische, ungesättigte Säuren:

$$\begin{array}{l} X\cdot CH\cdot CH\!\!<\!\!\begin{smallmatrix}CO_2H\\CH_2\end{smallmatrix} \\ \,|\qquad\quad\;\; | \\ O\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!CO \end{array} = X\cdot CH\!:\!CH\cdot CH_2\cdot CO_2H + CO_2H.$$

Daneben liefern sie, — mit Ausnahme der Terebinsäure übrigens nur in untergeordneter Menge, — die mit diesen einbasischen Säuren isomeren Lactone, $\begin{array}{l} X\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ \,|\qquad\qquad\;\; | \\ O\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!CO \end{array}$, welche identisch sind mit denjenigen, die man in quantitativer Ausbeute aus den gleichzeitig gebildeten, ungesättigten Säuren durch successive Behandlung mit Bromwasserstoff und siedendem Wasser gewinnt.

Endlich entstehen bei der Destillation jener Lactonsäuren anscheinend regelmässig kleine Mengen der mit ihnen isomeren, zweibasischen, ungesättigten Säuren, $X\cdot CH\!:\!C\!<\!\!\begin{smallmatrix}CO_2H\\CH_2\cdot CO_2H\end{smallmatrix}$ (?), die in Form ihrer Anhydride übergehen (149).

Bei der Paraconsäure selbst ist diese letztere Reaction (Ueberführung in Citraconsäureanhydrid) die allein stattfindende. Bei den Homologen der Paraconsäure wird sie zur Nebenreaction und tritt um so mehr zurück, je höher die Säuren in der homologen Reihe stehen (149).

Dieselben zweibasischen, ungesättigten Säuren erhält man in fast quantitativer Ausbeute durch Einwirkung von Natrium oder Natriumäthylat auf die Ester der genannten Lactonsäuren (117, 149), während anders constituirte Lactonsäuren sich bei dieser Reaction mehr den Lactonen analog verhalten (149).

Lactone der Milchsäurereihe, $C_nH_{2n-2}O_2$.

Butyrolacton, $C_4H_6O_2 = \begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ \,|\qquad\qquad\;\; | \\ O\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-\!CO \end{array}$. Zuerst 1874 von Saytzeff (53) durch Einwirkung von Natriumamalgam auf ein mit Aether verdünntes Gemisch von Succinylchlorid und Eisessig erhalten: $COCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl + H_4 = C_4H_6O_2 + 2HCl$. Anfänglich für den Aldehyd der Bernsteinsäure gehalten; 1880 als Lacton erkannt (63, 64).

Durch Erhitzen des Trimethylencyanhydrins, $CN\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot OH$ (aus dem Bromhydrin durch Cyankalium gewonnen) mit Alkalien (65), ebenso durch Kochen des Oxäthylacetessigesters, $CH_3\cdot CO\cdot CH\!<\!\!\begin{smallmatrix}CH_2\cdot CH_2\cdot OH\\CO_2\cdot C_2H_5\end{smallmatrix}$ (aus Natrium-

acetessigester und Aethylenchlorhydrin) mit Barythydrat (18) erhält man Salze der γ-Oxybuttersäure, welche letztere im freien Zustande beim Erhitzen vollständig in Wasser und das Lacton zerfällt (18).

Die Vinaconsäure [= Vinylmalonsäure, $CH_2:CH{\cdot}CH(CO_2H)_2$, oder Trimethylendicarbonsäure, $\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH_2 \end{matrix} \!\!>\!\! C \!<\!\! \begin{matrix} CO_2H \\ CO_2H \end{matrix}$?] (vergl. 66, 23), spaltet sich beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Kohlensäure, Butyrolacton und die mit dem letzteren isomere Vinylessigsäure (resp. Trimethylencarbonsäure?).

Die Butyrolactoncarbonsäure, $\begin{matrix} CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CH{\cdot}CO_2H \\ | \qquad\qquad | \\ O \text{———} CO \end{matrix}$, wird schon bei 120° in Kohlensäure und Butyrolacton gespalten (22).

Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die denselben charakteristischen Geruch besitzt, wie die homologen Lactone. Mit Wasser in jedem Verhältniss zu einer neutralen Flüssigkeit mischbar und daraus durch kohlensaures Kalium als Oelschicht wieder abscheidbar. Bei —17° noch nicht erstarrend. Siedep. 202 bis 203° (18, 65, 67). Spec. Gew. 1·1441 bei 0°, 1·1286 bei 16° (67).

Das Lacton giebt beim Kochen mit Barytwasser γ-Oxybuttersäure. Durch Chromsäure wird es zu Bernsteinsäure oxydirt. Phosphorpentachlorid liefert eine Verbindung $C_4H_6Cl_2O$ (53). Durch Behandeln mit Phosphorjodid und Behandeln des Produkts mit Natriumamalgam wird normale Buttersäure erhalten (68).

Lactone, $C_5H_8O_2$.

Valerolacton, $\begin{matrix} CH_3{\cdot}CH{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ O \text{———} CO \end{matrix}$. Ist im rohen Holzessig enthalten (69). Entsteht beim Kochen von γ-Bromvaleriansäure (aus Allylessigsäure und Bromwasserstoff) mit Wasser (7), beim Erhitzen der Valerolactoncarbonsäure auf 200° (13), durch Umlagerung aus der isomeren Allylessigsäure beim Erwärmen mit mässig verdünnter Schwefelsäure (27). Am leichtesten erhält man es aus der Lävulinsäure, $CH_3{\cdot}CO{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2{\cdot}CO_2H$, durch Behandeln mit Natriumamalgam. Dabei entsteht das Natriumsalz der γ-Oxyvaleriansäure und diese frei gemachte Säure spaltet sich beim Kochen ihrer Lösung in Wasser und das Lacton (8, 31).

Der Aethylester der γ-Oxyvaleriansäure zersetzt sich ebenso beim Erhitzen in Valerolacton und Alkohol, das Amid der Säure in Valerolacton und Ammoniak (31).

Das Valerolacton ist eine dem Butyrolacton sehr ähnliche, bei — 18° noch nicht erstarrende, mit Wasser mischbare Flüssigkeit. Siedep. 207—208° (7). Spec. Gew. 1·072 bei 0° (8). Beim Kochen mit Basen liefert es die Salze der γ-Oxyvaleriansäure (7, 8). Mit Ammoniak addirt es sich zu γ-Oxyvaleramid (31). Cyankalium reagirt erst bei 280—290° und erzeugt γ-cyanvaleriansaures Kalium (61).

Bei der Oxydation durch Salpetersäure (7) oder Chromsäure (69) entsteht Bernsteinsäure, bei der Reduction mittelst Jodwasserstoff und Phosphor bei 250° normale Valeriansäure (19). Mit Phenylhydrazin giebt das Lacton ein krystallisirbares, bei 76—79° schmelzendes Additionsprodukt (60).

Monochlorvalerolacton, $C_5H_7ClO_2 = \begin{matrix} CH_3{\cdot}CCl{\cdot}CH_2{\cdot}CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ O \text{———} CO \end{matrix}$ (29). Entsteht durch Addition von Salzsäuregas zu α-Angelicalacton, $\begin{matrix} CH_3{\cdot}C = CH{\cdot}CH_2 \\ | \qquad\quad | \\ O \text{———} CO \end{matrix}$ (?). Leicht bewegliche, bei

Digitized by Google

— 17° nicht erstarrende Flüssigkeit, welche durch Wasser mit grosser Heftigkeit zu Salzsäure und Lävulinsäure zersetzt wird:

$$\begin{array}{l}CH_3\cdot CCl\cdot CH_2\cdot CH_2\\ \;\;|\qquad\qquad\quad |\\ \;O\text{———}CO\end{array} + H_2O = HCl + CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H.$$

Unter 10 Millim. Druck siedet die Verhindung unter nur theilweiser Zersetzung bei 80—82°. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Luftdruck zersetzt sie sich wesentlich in Salzsäure und β-Angelicalacton, $\begin{array}{l}CH_2{:}C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ \;\;|\qquad\quad |\\ \;O\text{——}CO\end{array}$ (?).

Das **Monohromvalerolacton**, $C_5H_7BrO_2 = \begin{array}{l}CH_2Br\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\\ \qquad\;\;|\qquad\quad |\\ \qquad O\text{———}CO\end{array}$, wurde durch Kochen der Dibromvaleriansäure, $CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (aus Allylessigsäure und Brom), mit Wasser gewonnen (7). Gelbliches Oel, in Wasser ziemlich schwer, aber vollständig und ohne Zersetzung löslich. Giebt beim Kochen mit Barytwasser Dioxyvaleriansäure.

Dihromvalerolacton, $C_5H_6Br_2O_2 = \begin{array}{l}CH_3\cdot CBr\cdot CHBr\cdot CH_2\\ \;\;\;|\qquad\qquad\quad |\\ \;\;O\text{————}CO\end{array}$ (?), Additionsprodukt aus Brom und α-Angelicalacton (29). Dicke, weisse, äusserst hygroskopische Nadeln, die bei 78—81° schmelzen. Zersetzt sich mit Wasser zu Bromwasserstoff und Monohromlävulinsäure. (Ein **flüssiges** Dibromvalerolacton aus β-Angelicalacton wurde nicht näher untersucht.)

Ein **Chlordibromvalerolacton**, $C_5H_5ClBr_2O_2$, entsteht beim Bromiren von Monochlorvalerolacton in Schwefelkohlenstoff als dickes, gelbes Oel, welches mit Wasser in Chlorwasserstoff und Dibromlävulinsäure zerfällt (29).

Cyanvalerolacton, $C_6H_7NO_2 = \begin{array}{l}CH_3\cdot C(CN)\cdot CH_2\cdot CH_2\\ \;\;\;|\qquad\qquad\quad |\\ \;\;O\text{————}CO\end{array}$, entsteht durch Addition von Cyanwasserstoff zu Lävulinsäure. Bei 32° schmelzende Krystalle. Leicht löslich in Alkohol und Aether, weniger in Wasser. Beim Erwärmen mit Salzsäure entsteht Methylglutolactonsäure (70, 108).

Ein **Condensationsprodukt**, $C_{10}H_{14}O_3$, bildet sich beim Erhitzen von Valerolacton mit Natriumäthylat und Alkohol (40). Gelbliches, etwas dickflüssiges, erst über 300° siedendes Oel. Die Verhindung ist das Lacton einer krystallisirbaren **Oxysäure**, $C_{10}H_{16}O_4$, welche beim Erhitzen auf ihren Schmelzpunkt (130°), beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder längerem Kochen mit Wasser in Kohlensäure und eine bei 169·5° siedende flüssige Verbindung $C_9H_{16}O_2$ zerfällt.

β-Methylbutyrolacton, $\begin{array}{l}CH_2\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\\ |\qquad\qquad\quad\;\; |\\ O\text{————}CO\end{array}$ (71), wurde aus Brenzweinsäurechlorid durch Natriumamalgam (wie aus Succinylchlorid das Butyrolacton) in noch nicht ganz reinem Zustande gewonnen. Siedep. 203—205°.

Lactone, $C_6H_{10}O_2$.

Caprolacton, $\begin{array}{l}CH_3\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\\ \qquad\quad\;\;|\qquad\quad |\\ \qquad\quad O\text{———}CO\end{array}$. Entsteht, wenn γ-Bromcapronsäure (aus Hydrosorbinsäure und Bromwasserstoff) mit Wasser gekocht oder bei gewöhnlicher Temperatur mit kohlensauren Alkalien behandelt wird (5), vergl. (72). Bildet sich auch aus der isomeren Hydrosorbinsäure ($CH_3\cdot CH{:}CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$) bei kurzem Erwärmen mit 60proc. Schwefelsäure (36, 27). Neben Hydrosorbinsäure wird das Lacton erhalten bei der Destillation von Aethylparaconsäure (148). Es entsteht aus der Gluconsäure (73), aus der Metasaccharinsäure (74), sowie aus dem Lacton der Arabinosecarbonsäure (75) beim Kochen mit Jodwasserstoff und Phosphor.

Farblose Flüssigkeit, die selbst bei — 18° nicht erstarrt. Siedep. 220°. Bei 0° in 5—6 Vol. Wasser löslich. Beim Erwärmen dieser Lösung auf 30—50°

Digitized by Google

scheidet sich ein Theil des gelösten Lactons aus, wird aber über 80° wieder aufgelöst.

Beim Kochen mit Alkalien oder Erdalkalien liefert das Lacton die Salze der im freien Zustande äusserst unbeständigen γ-Oxycapronsäure. Durch Salpetersäure wird es zu Bernsteinsäure oxydirt (5), durch Jodwasserstoff und Phosphor nur sehr schwierig zu normaler Capronsäure reducirt (74). Natrium wird von dem Lacton unter Wasserstoffentwicklung gelöst (76).

Beim Erhitzen von Caprolacton mit Natriumäthylat entsteht ein Condensationsprodukt $C_{12}H_{18}O_3$, welches ein erst über 300° siedendes, etwas dickflüssiges Oel bildet und noch den Charakter eines Lactons besitzt. Mit Alkalien giebt diese Verbindung eine bei 106° schmelzende Säure, welche bei dieser Temperatur, sowie bei längerem Kochen mit Wasser, in Kohlensäure und eine bei 209° siedende flüssige Verbindung $C_{11}H_{20}O_2$ zerfällt (40).

Ein Monobrom-Caprolacton entsteht, wenn Dibromcapronsäure (aus Hydrosorbinsäure) mit kohlensauren Alkalien behandelt wird. Noch nicht rein gewonnen (5).

Isocaprolacton, $\begin{array}{l}(CH_3)_2\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ \quad\; | \qquad\quad |\\ \quad\; O \text{———} CO\end{array}$. Wird neben der isomeren Brenzterebinsäure bei der Destillation der Terebinsäure erhalten (1, 2). Aus der Terebinsäure entsteht das Lacton auch, wenn dieselbe mit etwa 65proc. Schwefelsäure erhitzt wird (28). Es bildet sich ferner bei der Oxydation der Isocapronsäure mit übermangansaurem Kalium (4). Die Brenzterebinsäure wird schon durch anhaltendes Sieden (aber nicht beim Destilliren im Wasserdampfstrom) in Isocaprolacton verwandelt, ebenso bei längerem Stehen mit rauchender Bromwasserstoffsäure (3).

Farblose Flüssigkeit, schwerer als Wasser. Siedep. 207°. In der Kälte erstarrt das Lacton und schmilzt wieder bei + 7—8° (9). Es löst sich bei 0° in dem doppelten Volumen Wasser, scheidet sich aus dieser Lösung bei 30—40° zum Theil ab, wird aber über 80° wieder vollständig gelöst (4).

Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird das Lacton nur zum kleinen Theil (19), durch Kochen mit freien Basen vollständig in die γ-Oxyisocapronsäure übergeführt (1, 2), welche krystallisirbar ist, aber im freien Zustande sehr leicht wieder in Wasser und das Lacton zerfällt (4).

Durch Kochen mit mässig verdünnter Salpetersäure wird das letztere zu »Methylglutolactonsäure« oxydirt:

$$\begin{array}{l}CH_3\\ CH_3\end{array}\!\!>\!\begin{array}{l}C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ | \qquad\quad |\\ O \text{——} CO\end{array} + 3O = \begin{array}{l}CO_2H\\ CH_3\end{array}\!\!>\!\begin{array}{l}C\cdot CH_2\cdot CH_2\\ | \qquad\quad |\\ O \text{——} CO\end{array} + H_2O \;(4).$$

Jodwasserstoff und Phosphor reduciren es in hoher Temperatur zu Isocapronsäure (19).

Ein Monobromderivat, $\begin{array}{l}(CH_3)_2\cdot C\cdot CHBr\cdot CH_2\\ \quad\; | \qquad\qquad |\\ \quad\; O \text{———} CO\end{array}$, bildet sich, wenn Dibromisocapronsäure (aus Brenzterebinsäure und Brom) mit Wasser gekocht wird. Nicht isolirt (3).

Erwärmt man eine absolut ätherische Lösung des Isocaprolactons mit Natriumamalgam, so bildet sich unter Wasserstoffentwicklung die Natriumverbindung $C_6H_9NaO_2$ als dicke, weisse, flockige Masse, die sich mit Wasser zersetzt und an feuchter Luft rasch zerfliesst (4).

Bei anhaltendem Kochen des Lactons mit Natriumäthylat entstehen Pseudobrenzterebinsäure ($C_6H_{10}O_2$) und »Isocaprolactoïd« (28).

Dieses Isocaprolactoïd, $C_{12}H_{18}O_3$, ist das Lacton einer einbasischen Oxysäure, $C_{12}H_{20}O_4$, welche durch Kochen mit Barythydrat daraus erhalten wird und vermuthlich zu einer dabei zunächst entstehenden, aber unbeständigen Trioxysäure, $C_{12}H_{22}O_5$, in dem Verhältniss eines Alkylenoxyds zu dem Glycol steht:

Digitized by Google

$$\begin{array}{lll} (CH_3)_2{:}C\cdot CH_2\cdot CH_2 & (CH_3)_2{:}C\cdot CH_2\cdot CH_2 & (CH_3)_2{:}C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ \quad\;\; | \qquad\quad\; | & \quad\;\; | \qquad\quad\; | & \quad\;\; | \qquad\quad\; | \\ \quad\;\; O \text{——} C & \quad\;\; O \text{——} C & \quad\; OH \;\; HO\cdot C \\ \qquad\qquad\;\; \| & \qquad\qquad\;\; \| & \qquad\qquad\;\; \| \\ (CH_3)_2{:}C\cdot CH_2\cdot C & (CH_3)_2{:}C\cdot CH_2\cdot C & (CH_3)_2{:}C\cdot CH_2\cdot C \\ \quad\;\; | \qquad\quad\; | & \quad\;\; | \qquad\quad\; | & \quad\;\; | \qquad\quad\; | \\ \quad\;\; O \text{——} CO & \quad\; OH \quad\; CO_2H & \quad\; OH \quad\; CO_2H \\ \text{Isocaprolactoïd} & \text{Oxysäure} & \text{Trioxysäure (?).} \end{array}$$

Das Isocaprolactoïd krystallisirt aus Aceton in stark glänzenden, compacten, monoklinen Krystallen. Es ist sehr leicht löslich in Alkohol und Aether, fast unlöslich in Wasser, schmilzt bei 106° und destillirt in hoher Temperatur unter theilweiser Zersetzung (28).

α-Methylvalerolacton (symmetr. Caprolacton), $\begin{array}{l} CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_3 \\ \qquad\;\; | \qquad\qquad\quad | \\ \qquad\;\; O \text{————} CO \end{array}$.

Bei Behandlung der β-Acetoisobuttersäure, $\begin{array}{l} CH_3\cdot CO\cdot CH_2 \\ \qquad\qquad\;\; CH_3 \end{array}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$, mit Natriumamalgam entsteht das Salz der α-Methyl-γ-Oxyvaleriansäure, $\begin{array}{l} CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2 \\ \qquad\qquad\qquad\; CH_3 \end{array}\!\!>\!CH\cdot CO_2H$, die im freien Zustande nicht beständig ist, sondern sich in Wasser und das α-Methylvalerolacton spaltet (10). Dieses entsteht auch aus dem Saccharin (57, 78) und aus dem Isosaccharin (77) beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

Flüssig, selbst bei — 18° nicht erstarrend. Siedep. 206° (10), 204—204·5° (78). Bei gewöhnlicher Temperatur in 20—25 Volumen Wasser, in der Wärme weniger, aber über 80° wieder reichlicher löslich (10). Wird durch Jodwasserstoff und Phosphor bei 200° zu Methylpropylessigsäure reducirt (78).

Ein isomeres, festes Lacton, $C_6H_{10}O_2$, entsteht neben dem vorigen bei der Reduction des Isosaccharins durch Jodwasserstoff (77). Es krystallisirt aus Wasser in sublimirbaren Blättchen, die bei 137° schmelzen. Beim Kochen mit Barytwasser giebt es das Salz einer Oxycapronsäure.

β-Methylvalerolacton, $\begin{array}{l} CH_3\cdot CH\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2 \\ \qquad\;\; | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\;\; O \text{—————} CO \end{array}$. Aus β-Acetobuttersäure, $CH_3\cdot CO\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CO_2H$, durch Natriumamalgam (10). Lacton der unbeständigen β-Methyl-γ-Oxyvaleriansäure. Bei — 22° noch flüssig. Siedep. ungefähr 210°.

α-Aethylbutyrolacton, $\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_3 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ O \text{————} CO \end{array}$ (18). Analog dem Butyrolacton aus Natrium-Aethylacetessigester und Aethylenchlorhydrin erhalten. Aus diesen entsteht zunächst Oxäthyl-Aethylacetessigester, und dieser giebt beim Verseifen durch Barytlösung ein Salz der α-Aethyl-γ-Oxybuttersäure, welche nur in sehr niedriger Temperatur beständig ist und sich namentlich beim Erhitzen mit salzsäurehaltigem Wasser vollständig in Wasser und das Lacton spaltet:

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2Cl \\ | \\ OH \end{array} + \begin{array}{l} CNa\!<\!\begin{array}{l} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{array} \\ | \\ CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} = \begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot C\!<\!\begin{array}{l} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{array} \\ | \qquad\qquad\quad | \\ OH \qquad\quad CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} + NaCl.$$

$$2\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot C\!<\!\begin{array}{l} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{array} \\ | \qquad\qquad\quad | \\ OH \qquad\quad CO_2\cdot C_2H_5 \end{array} + 2Ba(OH)_2 = \left[\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_2H_5 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ OH \qquad\quad\;\; CO_2 \end{array}\right]_2 Ba$$
$$+ (C_2H_3O_2)_2Ba + 2C_2H_5\cdot OH.$$

$$\begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_2H_5 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ OH \qquad\quad CO_2H \end{array} = \begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_2H_5 \\ | \qquad\qquad\quad | \\ O \text{————} CO \end{array} + H_2O.$$

Leicht bewegliche, aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei — 17° noch flüssig bleibt und bei 215° siedet. Spec. Gew. 1·0348 bei 16°. Bei 0° in

Digitized by Google

10—11 Vol. Wasser, in der Wärme weniger, aber bei 80—90° wieder reichlicher löslich.

Caprodeltalacton, $\begin{array}{l}CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\\ \quad\;\; | \qquad\qquad\qquad\;\; | \\ \quad\; O \text{———————} CO\end{array}$. Durch Behandeln von γ-Acetobuttersäure, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$, mit Natriumamalgam erhalten (17). Schwach aromatisch riechende, bei 230—231° siedende Flüssigkeit. Erstarrt in der Kälte zu langen Nadeln, die erst bei 17—19° wieder schmelzen. Leicbt löslich in Alkohol und Aether. Mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, durcb festes, kohlensaures Kalium wieder abscheidbar.

Wie in seinen Eigenschaften, gleicht dieses δ-Lacton auch in seinem chemischen Verhalten durchaus den eigentlichen (γ-)Lactonen, wird z. B. durch Wasser selbst beim Kochen nur theilweise in δ-Oxycapronsäure übergeführt.

Lactone, $C_7H_{12}O_2$.

Normales Heptolacton, $\begin{array}{l}CH_3\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\\ \qquad\qquad\qquad\quad | \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\qquad\qquad\; O \text{————} CO\end{array}$. Durch trockne Destillation der Normalpropylparaconsäure (aus Butyraldehyd und Bernsteinsäure) neben der isomeren Heptylensäure erhalten (149). Siedep. 232—233°.

Isobeptolacton, $\begin{array}{l}(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\\ \qquad\qquad\quad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\qquad\quad O \text{————} CO\end{array}$ (148). Entsteht bei der trocknen Destillation der Isopropylparaconsäure neben der isomeren Isoheptylensäure, sowie aus der letzteren durch Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure, oder beim Behandeln mit starker Bromwasserstoffsäure und Kochen des öligen Additionsprodukts mit Wasser.

Flüssig. In 35 Thln. Wasser löslich. Siedep. 225°.

Ein Heptolacton unbekannter Constitution entsteht durch Einwirkung von rauchender Bromwasserstoffsäure aus der isomeren Teracrylsäure (6).

Schwach riechende, in der Kälte erstarrende Flüssigkeit. Schmp. 11°, Siedep. 220°. In 12 Vol. Wasser von 0°, in mässiger Wärme weniger, bei 80° wieder reichlicher löslich. Giebt beim Kochen mit starken Basen die Salze einer Oxyheptylsäure.

Heptolactone von bisher nicht bekannter Constitution entstehen auch durch Reduction der Lävulosecarbonsäure (96) und der Dextrosecarbonsäure (95), vergl. (149), resp. ihrer Lactone, mittelst Jodwasserstoff und Phosphor.

α-Aethylvalerolacton, $\begin{array}{l}CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_3\\ \qquad\;\; | \qquad\qquad\;\; | \\ \qquad\; O \text{————} CO\end{array}$. Aus α-Aethyl-β-Acetopropionsäure (Acetohydrotiglinsäure), $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2H$, durch Natriumamalgam erhalten (11). Selbst bei —18° nicht erstarrende Flüssigkeit. Spec. Gew. 0·992 bei 16°. Siedep. 219·5°. Scbwer löslich in Wasser, namentlich in der Wärme. Beim Kochen mit Basen entstehen die Salze der im freien Zustande äusserst unbeständigen α-Aethyl-γ-Oxyvaleriansäure.

Lactone, $C_8H_{14}O_2$.

Isooctolacton, $\begin{array}{l}(CH_3)_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2\\ \qquad\qquad\qquad\quad\;\; | \qquad\quad\;\; | \\ \qquad\qquad\qquad\quad O \text{————} CO\end{array}$ (148). Entsteht bei der trocknen Destillation der Isobutylparaconsäure neben Isooctylensäure, sowie aus der letzteren beim Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure.

In Wasser wenig lösliche Flüssigkeit.

α-Aethyl-β-Methylvalerolacton, $\begin{array}{l}CH_3\cdot CH\cdot CH(CH_3)\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_3\\ \qquad\;\; | \qquad\qquad\qquad\quad\;\; | \\ \qquad\; O \text{———————} CO\end{array}$.

Digitized by Google

Lacton der α-Aethyl-β-Methyl-γ-Oxyvaleriansäure, deren Salze sich aus der α-Aethyl-β-Methylacetopropionsäure bei der Behandlung mit Natriumamalgam bilden (11). Siedep. 226—227°.

γ-Diäthylbutyrolacton, $\begin{array}{l}(C_2H_5)_2\cdot C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ \quad\quad\;\; O \text{———} CO\end{array}$. Bildet sich bei der Einwirkung von Zinkäthyl auf Succinylchlorid in Benzollösung (79, 80):

$$COCl\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot COCl + Zn(C_2H_5)_2 = ZnCl_2 + C_8H_{14}O_2.$$

Unzersetzt zwischen 228 und 233° siedende Flüssigkeit. Durch längeres Erhitzen des Lactons mit Phosphorsäureanhydrid wird ein bei 260—270° siedender Kohlenwasserstoff gewonnen (80).

Das Bromoctolacton, $\begin{array}{l}CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot CH\cdot CH_2 \\ \quad\;\; O \text{————} \end{array}\!\!>\!CH \cdot CO$, entsteht, wenn Diallylessigsäure in rauchender Bromwasserstoffsäure gelöst und dann Wasser zugesetzt wird (13). Dickflüssiges, selbst bei — 13° nicht erstarrendes Oel vom spec. Gew. 1·394 bei 15°. Unlöslich in kaltem, etwas löslich in warmem Wasser.

Das Tribromoctolacton, $\begin{array}{l}CH_2Br\cdot CHBr\cdot CH_2 \\ CH_2Br\cdot CH\cdot CH_2 \\ \quad\;\; O \text{————} \end{array}\!\!>\!CH \cdot CO$, wird (anstatt eines Tetrabromids) durch Addition von Brom zur Diallylessigsäure erhalten (13). Dickflüssiges, in Wasser unlösliches Oel.

Lactone, $C_{10}H_{18}O_2$.

Decylacton (Hexylbutyrolacton), $\begin{array}{l}C_6H_{13}\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ \quad\quad\;\; O \text{———} CO\end{array}$. Aus der Hexylparaconsäure, $\begin{array}{l}C_6H_{13}\cdot CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2 \\ \quad\quad\;\; O \text{—————} CO\end{array}$, entsteht beim Erhitzen durch Kohlensäureabspaltung theils das Decylacton, theils, und zwar weit überwiegend, die damit isomere Decylensäure, $C_6H_{13}\cdot CH:CH\cdot CH_2\cdot CO_2H$, aus welcher durch Bromwasserstoff oder durch Erwärmen mit Schwefelsäure ebenfalls das Lacton erhalten wird (25).

In Wasser fast unlösliche Flüssigkeit von eigenthümlichem, seifeartigem Geruch. Siedep. 281° (uncorrig.). Mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig. Giebt beim Kochen mit starken Basen die Salze der γ-Oxydecylsäure.

Ein Lacton, $C_{21}H_{40}O_2$ (81), wurde aus dem Carnaubawachs gewonnen, in welchem die entsprechende, im freien Zustande nicht existenzfähige γ-Oxysäure, $C_{21}H_{42}O_3$, in Form von Estern enthalten ist.

Das Lacton ist fest, schmilzt bei 103·5°, löst sich nicht in Wasser, schwer in heissem Alkohol, etwas leichter in Benzol, ziemlich leicht in siedendem Isobutylalkohol und in Petroleumbenzin. Aus letzterem scheidet es sich als krystallinisches Pulver ab.

Ungesättigte Lactone, $C_nH_{2n-4}O_2$.

Angelicalactone, $C_5H_6O_2$ (29).

Bei der Destillation von Lävulinsäure, $CH_3\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$, spaltet sich diese zum Theil in Wasser und zwei isomere Lactone $C_5H_6O_2$.

α-Angelicalacton, $\begin{array}{l}CH_3\cdot C:CH\cdot CH_2 \\ \quad\;\; O \text{———} CO\end{array}$ (?). Neutrale, wasserhelle, allmählich sich gelb färbende Flüssigkeit von angenehmem Geruch und bitterem Geschmack, fast ohne Zersetzung bei 167° siedend, in der Kälte zu langen, weissen Nadeln erstarrend, die bei 18—18·5° schmelzen. Bei 15° in 20—22 Thln. Wasser löslich.

Schon durch Behandlung mit kalter Barytlösung, sowie durch siedendes und theilweise schon durch kaltes Wasser wird das α-Angelicalacton wieder in Lävulinsäure übergeführt. Mit Ammoniak addirt es sich zu Lävulinsäureamid, mit Brom zu Dibromvalerolacton, mit Chlorwasserstoff zu Monochlorvalerolacton.

β-Angelicalacton, $\begin{array}{l} CH_2{:}C\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ \;\;\;\;\;\;| \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;| \\ \;\;\;\;\;O \;——\; CO \end{array}$ (?). Bleibt selbst bei — 15° flüssig. Löslich in 5—6 Thln. Wasser. Unter 25 Millim. Druck siedet es ganz unzersetzt bei 83—84°, unter 751 Millim. bei 208 – 209°, wobei es sich aber zum Theil in das α-Lacton verwandelt und ausserdem harzige Rückstände hinterlässt.

Mit Barytwasser liefert es leicht Lävulinsäure; gegen Wasser ist es beständiger, als das α-Lacton. Es vermag, wie dieses, zwei Bromatome zu addiren, verbindet sich aber nicht mit Salzsäure.

Terelacton, $C_6H_8O_2 = \begin{array}{l} (CH_3)_2\cdot C\cdot CH{:}CH \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;| \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;| \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;O \;——\; CO \end{array}$ (?). Entsteht beim Kochen von Dibromisocapronsäure (aus Brenzterebinsäure und Brom) mit Wasser oder kohlensauren Alkalien (3), sowie anscheinend bei anhaltendem Erhitzen der Terebilensäure, $\begin{array}{l} (CH_3)_2\cdot C\cdot C\cdot (CO_2H){:}CH \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;| \;| \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;O \;————\; CO \end{array}$, auf 250 – 270° (20).

Leicht bewegliche Flüssigkeit, in der Kälte zu einer weissen Krystallmasse erstarrend, die bei + 10—12° schmilzt. Siedep. 210°. Löslich in 4 Vol. Wasser. Beim Kochen mit Barytwasser entsteht das Salz der entsprechenden Oxysäure (3).

α-Aethylangelicalacton, $C_7H_{10}O_2 = \begin{array}{l} CH_3\cdot C{:}CH\cdot CH\cdot C_2H_5 \\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;| \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;| \\ \;\;\;\;\;\;\;\;O \;——\; CO \end{array}$ oder $\begin{array}{l} CH_2{:}C\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_2H_5 \\ \;\;\;\;\;\;| \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\;| \\ \;\;\;\;\;O \;——\; CO \end{array}$. Erhalten durch längeres Erhitzen der α-Aethyl-β-Acetopropionsäure (aus β-Aethylacetbernsteinsäureester und Salzsäure) auf 230° (82). [Dieselbe Aethylacetopropionsäure entsteht anscheinend beim Erhitzen der »Ketolactonsäure« mit Barytlösung (12).]

Das Lacton ist eine angenehm riechende, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit. Spec. Gew. 1·0224 bei 20°. Siedep. 219° (82).

Für ein Alphalacton, $\begin{array}{l} CH_3 \\ CH_3 \end{array}\!\!>\!C{:}CH\cdot C\!\!<\!\!\begin{array}{l} CH_3 \\ CO \end{array}$ (mit O zwischen C und CO), hält Pinner (35) das Anhydrid der Mesitonsäure, welches bei der Destillation der letzteren entsteht.

Es ist ein neutrales, bei 167° siedendes Oel, welches in der Kälte zu grossen, bei 24° schmelzenden Prismen erstarrt. Durch Kochen mit Alkalien wird es wieder in Mesitonsäure übergeführt.

Campholacton, $C_8H_{14}O_2$ (21). Die als »Camphansäure« bezeichnete Lactonsäure (s. unten) zerfällt bei wiederholter Destillation in dieses Campholacton, die damit isomere Lauronolsäure und Kohlensäure. Dieselben Produkte entstehen beim Erhitzen von camphansaurem Barium mit wenig Wasser auf 200°. Die Lauronolsäure verwandelt sich in salzsaurer Lösung, namentlich beim Sieden, zum Theil in Campholacton. Ebenso wird die Lauronolsäure bei der Destillation, beim Erhitzen mit mässig verdünnter Schwefelsäure oder bei der Behandlung mit kalter, rauchender Bromwasserstoffsäure theilweise in Campholacton übergeführt.

Das Campholacton bleibt beim Verdunsten seiner ätherischen Lösung als farbloses, in der Kälte erstarrendes Oel von etwas campherartigem Geruch zurück. Schmp. 59°, Siedep. 230—235°. Die kalt gesättigte Lösung trübt sich beim Er-

wärmen, wird aber in höherer Temperatur wieder klar. Mit Wasserdampf ist das Lacton leicht und unzersetzt flüchtig; nur bei Gegenwart anderer Säuren scheint ein kleiner Theil in Lauronolsäure überzugehen.

Beim Erhitzen mit Barytwasser entsteht das Salz einer Oxysäure, $C_8H_{14}(OH)\cdot CO_2H$, die sich durch Salzsäure in der Kälte als ein allmählich zu kleinen Nadeln erstarrendes Oel fällen lässt, aber schon im Exsiccator, schnell und vollständig beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure, unter Wasseraustritt in das Lacton übergeht.

Ungesättigte Lactone, $C_nH_{2n-6}O_2$. Ein hierher gehöriges Deltalacton ist das von HANTZSCH (30) als Condensationsprodukt des Acetessigesters erhaltene

Mesitenlacton, $C_7H_8O_2 = \begin{array}{l} CH_3\cdot C:CH\cdot C(CH_3):CH \\ \;\,|\qquad\qquad\qquad\qquad\;\; | \\ \;O\,\text{———————}\,CO \end{array}$ (vergl. Allgemeine Bildungsweisen i).

Grosse, glänzende Tafeln von bitterem, gewürzhaftem Geschmack. Sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Wasser, schwer in Schwefelkohlenstoff. Schmp. 51·5°. Siedep. 245° (uncorrig.). Die frisch bereitete wässrige Lösung reagirt neutral. Durch festes kohlensaures Kalium wird daraus das Lacton als rasch erstarrendes Oel abgeschieden. Durch Wasser wird es langsam und nur theilweise, durch Erhitzen mit Barytwasser leicht und vollständig in die Oxymesitencarbonsäure, $CH_3\cdot C(OH):CH\cdot C(CH_3):CH\cdot CO_2H$, übergeführt. Brom bildet kein Additionsprodukt, sondern wirkt sofort substituirend.

Das Monobrom-Mesitenlacton, $C_7H_7BrO_2$, krystallisirt aus Weingeist in leichten, federartigen Nadeln, die in Wasser und in kaltem Alkohol schwer löslich sind. Schmp. 105°.

Phenylirte Lactone.

Phenylbutyrolacton, $C_{10}H_{10}O_2 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2 \\ \qquad\;\;|\qquad\qquad\;\; | \\ \qquad\;O\,\text{————}\,CO \end{array}$ (9, 83, 15). Entsteht aus der Phenyl-γ-brombuttersäure, $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (dem Additionsprodukt aus Isophenylcrotonsäure und Bromwasserstoff), beim Kochen mit Wasser oder beim Neutralisiren mit kohlensaurem Natrium, ebenfalls beim Erhitzen der Säure für sich und sogar beim Aufbewahren derselben an feuchter Luft. Auch durch Behandlung der Phenyldibrombuttersäure (des Additionsprodukts aus Isophenylcrotonsäure und Brom) mit Natriumamalgam erhält man das Phenylbutyrolacton (15). Die Isophenylcrotonsäure selber liefert das Lacton beim Kochen mit mässig verdünnter Schwefelsäure (26).

Das Phenylbutyrolacton krystallisirt beim Verdunsten seiner Schwefelkohlenstofflösung in grossen, sechsseitigen Tafeln des rhombischen Systems, von angenehm aromatischem Geruch. Schmp. 37°, Siedep. 306°. Selbst in heissem Wasser nur sehr wenig löslich. Das Lacton verflüchtigt sich leicht schon beim Erwärmen auf 100°, sowie mit Wasserdämpfen.

Beim Kochen mit Alkalien oder Barytwasser entstehen die Salze der Phenyl-γ-Oxybuttersäure, welche im freien Zustande darstellbar ist, aber sich beim Erhitzen für sich oder mit Wasser, leicht mit salzsäurehaltigem Wasser, wieder in Wasser und das Lacton spaltet (15).

Durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure wird dns Lacton in eine durch Wasser fällbare Säure übergeführt (83).

Phenylvalerolacton, $C_{11}H_{12}O_2 = \begin{array}{l} CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot C_6H_5 \\ \qquad\;|\qquad\qquad\;\; | \\ \qquad\;O\,\text{————}\,CO \end{array}$ (138). Durch

Digitized by Google

Natriumamalgam aus der Ketonsäure $\underset{\substack{\| \\ O}}{CH_2\cdot C}\cdot CH_2\cdot\underset{\substack{| \\ CO_2H}}{CH}\cdot C_6H_5$ erhalten, welche sich aus den Estern der Phenylacetbernsteinsäure, $\underset{\substack{\| \\ O}}{CH_3\cdot C}\cdot CH(CO_2H)\cdot\underset{\substack{| \\ CO_2H}}{CH}\cdot C_6H_5$, beim Kochen mit Barytwasser oder verdünnter Salzsäure bildet.

Oelige Flüssigkeit, mit Wasserdämpfen nicht oder kaum flüchtig.

Piperhydrolacton, $C_{12}H_{12}O_4 = CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CH_2\cdot\underset{\substack{| \\ O}}{CH}\cdot CH_2\cdot\underset{\substack{| \\ CO}}{CH_2}$ (?), die Dibrompiperhydronsäure, $CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CH_2\cdot CHBr\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Dibromid der α-Hydropiperinsäure), liefert bei der Behandlung mit kohlensaurem Natrium die Piperoketonsäure, $CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH_2CO_2H$. Aus dieser wird durch Natriumamalgam die Oxypiperhydronsäure, $CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_3\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$, gebildet, welche im freien Zustande in das Piperhydrolacton und Wasser zerfällt (24). Das Lacton wurde als ein hellgelbes, nicht unzersetzt siedendes Oel erhalten. Es liefert mit Basen wieder die Salze der Oxypiperhydronsäure.

Ein Oxyoctolacton, $C_8H_{14}O_2$, entsteht aus dem Nonodilacton beim Erhitzen mit Barytwasser. Nicht destillirbares Oel (13).

Cornicularlacton, $C_{17}H_{12}O_2 = \underset{\substack{| \\ CO\,-}}{C_6H_5\cdot C}{:}CH\cdot\underset{\substack{| \\ O}}{C}{:}CH\cdot C_6H_5$ (147). Lacton der Cornicularsäure, $C_6H_5\cdot C(CO_2H){:}CH\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, welche sich unter den Produkten der Einwirkung von Zinkstaub und Ammoniak auf Pulvinsäure befindet (vergl. Bd. III, pag. 364).

Es krystallisirt aus Alkohol in verästelten, gelben, am Licht heller werdenden Nadeln, die bei 141° schmelzen. Wässrige Alkalien greifen das Lacton selbst beim Kochen nicht an; wenn aber die alkoholische Lösung des letzteren mit Natronlauge eingekocht wird, so entsteht das Salz der Cornicularsäure. Diese ist farblos, schmilzt bei 123° und liefert bei stärkerem Erhitzen wieder das Lacton.

Dihydrocornicularlacton, $C_{17}H_{14}O_2 = C_6H_5\cdot\underset{\substack{| \\ CO\,-\!-}}{CH}\cdot CH_2\cdot\underset{\substack{| \\ O}}{C}{:}CH\cdot C_6H_5$ (147), Lacton der Dihydrocornicularsäure, $C_6H_5\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO\cdot CH_2\cdot C_6H_5$, welche durch Erwärmen der Cornicularsäure mit Zinkstaub und Natronlauge erhalten wird und beim Erhitzen auf etwa 200°, sowie auch beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, das Lacton liefert.

Farblose, bei 116—117° schmelzende Nadeln, unlöslich in Wasser und wässrigen Alkalien, leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Eisessig und heissem Alkohol. Durch Einkochen seiner alkoholischen Lösung mit wässriger Natronlauge und Fällen mit Salzsäure wird das Lacton wieder in die Dihydrocornicularsäure übergeführt.

Ein Essigsäure-Additionsprodukt, $C_{17}H_{14}O_2 + C_2H_4O_2$ des Lactons entsteht neben dem letzteren, wenn die Dihydrocornicularsäure mit Essigsäureanhydrid erwärmt wird.

Glashelle, bei 98—99° schmelzende Prismen. Sehr beständig. Unlöslich in wässrigen Alkalien.

Isodihydrocornicularlacton, $C_{17}H_{14}O_2$ (147). Lacton der unter den

Digitized by Google

Produkten der Einwirkung von Zinkstaub und Ammoniak auf Pulvinsäure gefundenen, nicht isolirten Jsodihydrocornicularsäure (vergl. Bd. III, pag. 365).

Krystallisirt aus Alkohol in farblosen, am Licht gelb werdenden Nadeln, die bei 102—105° schmelzen.

Diphenylvalerolacton, $C_{17}H_{16}O_2 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot C_6H_5 \\ \quad\quad\;\; | \quad\quad\quad\quad\;\; | \\ \quad\quad\; CO \text{———} O \end{array}$ (147), Lacton der Tetrahydrocornicularsäure, $C_6H_5\cdot CH\cdot(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot C_6H_5$. Wird Dihydrocornicularsäure in wässriger Lösung unter jeweiligem Neutralisiren des Alkalis mit Natriumamalgam behandelt, so geht sie in die Tetrahydrocornicularsäure über (vergl. Bd. III, pag. 365), welche durch Säuren als ein dickflüssiges, in Soda lösliches Oel gefällt wird, aber beim Aufbewahren oder einmaligem Aufkochen in ihr Lacton übergeht.

Dieses krystallisirt aus Aether in farblosen, weichen, flachen Nadeln von hyacinthartigem Geruch, die bei 69—71° scbmelzen. Aeusserst leicht löslich in Alkohol und Aether, sowie in Chloroform und Benzol, kaum löslicb in heissem Wasser.

Wässrige Alkalien lösen es nicht, alkoholische führen es in die Säure über. Beim Erhitzen mit Jodwasserstoff und Jodphosphor wird das Lacton zu Diphenylvaleriansäure reducirt.

Betalactone der Nitrophenylmilchsäuren,

$$C_9H_7NO_4 = C_6H_4\begin{array}{l} \diagup NO_2 \\ \diagdown CH\cdot CH_2 \\ \quad\; | \quad\quad\; | \\ \quad\; O - CO \end{array} \quad (32, 34).$$

Die drei Nitrophenyl-β-Brompropionsäuren, $C_6H_4(NO_2)\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (Additionsprodukte aus den Nitrozimmtsäuren und Bromwasserstoff) werden von kohlensaurem Natrium in der Kälte zunächst klar gelöst, aber nach einiger Zeit scheiden sich aus der Lösung Nitrobetalactone aus. Diese werden durch Kochen mit Wasser wesentlich in Kohlensäure und die Nitrostyrole zerlegt. Beim Erwärmen mit Barytwasser oder Alkalien liefern sie die Salze der Nitrophenylmilchsäuren, $C_6H_4(NO)_2\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Aus diesen Säuren lassen sich die Betalactone nicht direct regeneriren, sondern nur indem man die Oxysäuren zunächst durch Erhitzen mit Bromwasserstoff wieder in die bromirten Säuren überführt.

o-Nitrophenylmilchsäure-Betalacton (32.) Krystallisirt aus Chloroform in hellgelben, monoklinen Krystallen, welche bei 124° unter Zersetzung und Blaufärbung schmelzen. Leicht löslich in Aceton, Benzol, Eisessig und Chloroform, schwer in Aether und absolutem Alkohol. Beim Kocben mit Wasser entstehen neben dem o-Nitrostyrol und Kohlensäure auch Indoxyl und Indigo. Durch Reduction des in Eisessig gelösten Lactons mit Zinkstaub und Salzsäure wird nicht das Amidolacton, sondern Hydrocarbostyril erhalten.

m-Nitrophenylmilchsäure-Betalacton (34). Kleine, weisse, bei 98° schmelzende Krystalle, die sich in höherer Temperatur in Kohlensäure und m-Nitrostyrol zersetzen. Ziemlich schwer löslich in Eisessig und verdünntem Alkohol, leichter in Cbloroform, absolutem Alkohol und Aether.

p-Nitrophenylmilchsäure-Betalacton (33). Krystallisirt aus absolutem Alkohol ln farblosen Spiessen, löst sich leicht in heissem Benzol, Alkohol oder Aether, schmilzt bei 91·9° und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur in Kohlensäure und p-Nitrostyrol. Mit Bromwasserstoff regenerirt das Lacton die Nitrophenylbrompropionsäure.

Digitized by Google

Die nicht nitrirte Bromphenylpropionsäure giebt mit kohlensauren Alkalien kein Lacton, sondern verhält sich wie die β-Bromcarbonsäuren der Fettreihe, indem sie Kohlensäure und einen ungesättigten Kohlenwasserstoff (Styrol) liefert:

$$\begin{matrix} CH_3\cdot CHBr \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CH\cdot CO_2H = CH_3\cdot CH\cdot CH\cdot CH_3 + CO_2 + HBr$$

β-Bromäthylmethylessigsäure. Pseudobutylen.

$$C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH_2\cdot CO_2H = C_6H_5\cdot CH{:}CH_2 + CO_2 + HBr.$$

Phenyl-β-Brompropionsäure Styrol.

Man kann annehmen, dass auch in diesen Fällen zunächst Betalactone entstehen, aber sofort in ungesättigte Kohlenwasserstoffe und Kohlensäure zerfallen, während die nitrirten Lactone der Phenylmilchsäure beständiger sind und die analoge Zersetzung erst beim Erhitzen erleiden.

Lactone mehrfach hydroxylirter Monocarbonsäuren. (Oxylactone.)

Ein Phenyloxycaprolacton, $C_{12}H_{14}O_3 = \begin{matrix} C_6H_5\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH_3 \\ O \text{———} CO \end{matrix}$, wurde durch Einwirkung von Natriumamalgam auf Acetophenonacetessigester, $C_6H_5\cdot CO\cdot CH_2\cdot CH(CO_2\cdot C_2H_5)\cdot CO\cdot CH_3$, gewonnen (138). Dickes, gelbliches Oel.

Saccharine, $C_6H_{10}O_5$. Lactone der durch Einwirkung von Calciumhydroxyd auf Zuckerarten entstehenden, im freien Zustande nicht beständigen »Saccharinsäuren,« $C_6H_{12}O_6 = C_5H_7(OH)_4\cdot CO_2H$.

Saccharin, $\begin{matrix} CH_3\cdot C(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot CH_2\cdot OH \\ CO \text{—————} O \end{matrix}$ (s. pag. 176).

Isosaccharin (Maltosaccharin),

$C_6H_{10}O_5 = \begin{matrix} CH_2(OH)\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot CH_2(OH) \\ CO \text{———} O \end{matrix}$ (?) (s. pag. 178).

Metasaccharin, $C_6H_{10}O_5 = \begin{matrix} CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH_2 \\ O \text{————} CO \end{matrix}$? (s. pag. 178).

Lacton der Arabonsäure, $C_5H_8O_5$, s. (94, 75).

Lacton der Arabinosecarbonsäure,

$C_6H_{10}O_6 = \begin{matrix} CH_2(OH)\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH) \\ O \text{————} CO \end{matrix}$? (s. pag. 183).

Lacton der Glycuronsäure,

$C_6H_8O_6 = \begin{matrix} CHO\cdot CH(OH)\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot CH(OH) \\ O \text{————} CO \end{matrix}$? (s. pag. 195).

Lacton der Dextrosecarbonsäure, $C_7H_{12}O_7$ (95). Bei längerer Einwirkung von concentrirter wässriger Blausäure auf Dextrose entsteht als Additionsprodukt ein Cyanhydrin der letzteren, welches durch Wasseraufnahme weiter in das Ammoniaksalz der Dextrosecarbonsäure (einer Hexaoxyheptylsäure) übergeht: $C_6H_{12}O_6 + CNH + 2H_2O = C_7H_{13}O_8\cdot NH_4$. Die daraus durch Erhitzen mit Barytlösung und Ausfällen des Baryts mittelst Schwefelsäure erhaltene freie Säure spaltet sich beim Verdampfen in Wasser und das Lacton $C_7H_{12}O_7$, welches sich nach dem Ausfällen gefärbter Verunreinigungen mittelst viel Alkohol durch Verdampfen und Umkrystallisiren aus wenig heissem Wasser reinigen lässt.

Grosse, glänzende, rhombische Krystalle, leicht löslich in Wasser, weniger in Alkohol, gar nicht in Aether, zwischen 145 und 148° allmählich erweichend. Linksdrehend. $(\alpha)_D = -55{\cdot}3°$. Giebt beim Kochen mit Basen oder Carbonaten die Salze der Dextrosecarbonsäure. Beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure entsteht ein Heptolacton, welches bei weiterer Reduction in höherer Temperatur neben

Digitized by Google

einer Heptylsäure überwiegende Mengen von Kohlenwasserstoffen liefert. Salpetersäure oxydirt das Lacton zu dem Lacton der Pentoxypimelinsäure (58).

Lacton der Lävulosecarbonsäure, $C_7H_{12}O_7$ (96, 97). Die durch Einwirkung von Salzsäure auf das Cyanhydrin der Lävulose erhaltene Lävulosecarbonsäure zersetzt sich beim Verdampfen ihrer Lösung in Wasser und das Lacton. Dieses Lacton krystallisirt bei langem Stehen der syrupdicken Flüssigkeit in kleinen, flachen Prismen, welche bei 126° zu erweichen beginnen und bei 130° völlig schmelzen. Es ist rechtsdrehend, in Wasser äusserst leicht, in starkem Alkohol weniger leicht löslich (97). Jodwasserstoff reducirt es in der Hitze zu einem Heptolacton (96).

Lactone zweibasischer Säuren. (Lactonsäuren und Dilactone.)

Lactonsäuren $C_nH_{2n-4}O_4$.

Butyrolactoncarbonsäure, $C_5H_6O_4 = \begin{array}{l} CH_2\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H \\ \mid \qquad\qquad\quad \mid \\ O \text{———————} CO \end{array}$ (Lacton der Oxyäthylmalonsäure). Entsteht aus der isomeren Vinaconsäure (23) beim kurzen Erwärmen mit gleichen Volumen Schwefelsäure und Wasser, sowie aus der Bromäthylmalonsäure (Additionsprodukt aus Vinaconsäure und Bromwasserstoff) beim Erhitzen mit Wasser (22). Dicke Flüssigkeit, sehr leicht löslich in Wasser, wenig in Aether. Zerfällt schon bei 120° in Kohlensäure und Butyrolacton. Beim Neutralisiren der kalten Lösung mit kohlensaurem Barium entsteht das Salz der Butyrolactoncarbonsäure, beim Kochen mit Barytwasser aber dasjenige der Oxyäthylmalonsäure, $CH_2(OH)\cdot CH_2\cdot CH{<}^{CO_2H}_{CO_2H}$ (22).

$(C_5H_5O_4)_2Ba$. Leicht löslich. Krystallinisch.

Paraconsäure, $C_5H_6O_4 = \begin{array}{l} CH_2\cdot CH{<}^{CO_2H}_{CH_2} \\ \mid \qquad\qquad\quad \mid \\ O \text{—————} CO \end{array}$. Lacton der im freien Zustande nicht existenzfähigen (14) Itamalsäure. Wird durch Kochen von Itachlorbrenzweinsäure (49) oder Itabrombrenzweinsäure (103) mit Wasser erhalten.

Darstellung. Man kocht die letztgenannte Säure einige Stunden lang am Rückflusskühler mit der zehnfachen Menge Wasser, entfernt die Bromwasserstoffsäure durch Silberoxyd und etwa gelöstes Silber durch Schwefelwasserstoff. Das Filtrat wird verdampft und im Vacuum zur Krystallisation gebracht (14).

Farblose, zerfliessliche, strahlig krystallinische Masse. Schmp. 57—58°. Geht bei der Destillation in Citraconsäureanhydrid über (49, 149). Beim Sättigen der Paraconsäure mit Basen entstehen die Salze der Itamalsäure. Wenn man aber die aus Itabrombrenzweinsäure durch Kochen mit Wasser erhaltene Flüssigkeit mit kohlensaurem Silber erhitzt, so krystallisirt beim Erkalten des Filtrats das paraconsaure Silber, aus welchem durch Umsetzung mit Chloriden andere Salze der Paraconsäure erhalten werden können (49, 14).

$C_5H_5O_4Ag$. Kleine, glänzende, sternförmig gruppirte Nadeln. Beim Kochen mit Silberoxyd entsteht itamalsaures Salz. — $C_5H_5O_4Na$. Zerfliessliche Nadeln. — $(C_5H_5O_4)_2Ca + 3H_2O$. Sehr leicht lösliche Nadeln. Beim Kochen mit kohlensaurem Calcium entsteht itamalsaures Salz (49, 14).

Glutolactonsäure, $C_5H_6O_4$ (?). Die α-Oxyglutarsäure, $C_5H_8O_5 = CO_2H\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$, welche man aus der Glutaminsäure (Amidoglutarsäure) durch salpetrige Säure erhält (104, 105), und welche fertig in der Rübenzuckermelasse vorkommt (106), wird als im freien Zustande beständig beschrieben. Sie würde darnach eine Ausnahme von der Regel machen, dass γ-Oxysäuren sich leicht in Wasser und Lactone resp. Lactonsäuren spalten. Vielleicht ist

Digitized by Google

indess die vermeintliche freie α-Oxyglutarsäure (Schmp. 72—73°) in Wirklichkeit die entsprechende Lactonsäure $C_5H_6O_4$ (Glutolactonsäure)

$$= \underset{O\text{———}CO}{\overset{CO_2H\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH_2}{|\qquad\qquad |}} \quad (4).$$

Methylglutolactonsäure, $C_6H_8O_4 = \underset{O\text{————}CO}{\overset{CO_2H\cdot C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2}{|\qquad\qquad\qquad |}}$. Entsteht durch Oxydation des Isocaprolactons beim Kochen desselben mit verdünnter Salpetersäure (4), wird auch direkt aus der Isocapronsäure durch sehr langes Kochen mit verdünnter Salpetersäure erhalten (107). Aus ihrem durch Addition von Blausäure zur Lävulinsäure entstehenden Nitril (Cyanvalerolacton) wird die Lactonsäure durch Erwärmen mit Salzsäure gewonnen (108).

Die Säure bildet farblose, zerfliessliche, auch in Alkohol und Aether leicht lösliche Prismen. Schmp. 68—70° (4). Destillirt fast unzersetzt bei 200—215° (108). Wird von siedender, rauchender Salpetersäure nicht angegriffen (107). Beim Erwärmen mit Alkalien, auch beim Kochen mit kohlensaurem Calcium, entstehen die Salze der zweibasischen Methyloxyglutarsäure, $CO_2H\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$, welche beim Freiwerden wieder in die Lactonsäure übergeht (4). Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° liefert die Lactonsäure unter Kohlenoxydentwicklung Lävulinsäure (108).

Salze. Calciumsalz, $(C_6H_7O_4)_2Ca(+4\frac{1}{2}H_2O?)$. Durch Zusammenbringen gleicher Moleküle der Lactonsäure und des methyloxyglutarsauren Calciums $(C_6H_8O_5Ca)$ erhalten. Leicht löslich. Gut krystallisirbar (108). — Ammoniaksalz. Krystallisirt in Prismen (108). — Silbersalz, $C_6H_7O_4Ag$. Gewonnen durch Versetzen der Lactonsäure mit kohlensaurem Silber in der Kälte und Waschen mit Aether. Leicht löslich (107). —

Ester (108), $C_6H_7O_4\cdot CH_3$. Durch Sättigen einer Lösung der Lactonsäure in Methylalkohol mit Salzsäuregas erhalten. Siedep. 252° (uncorrig.). — $C_6H_7O_4\cdot C_2H_5$. Siedep. 262° (uncorrig.).

Nitril (Cyanvalerolacton), s. unter Valerolacton.

Amid, $\underset{O\text{————}CO}{\overset{NH_2\cdot CO\cdot C(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2}{|\qquad\qquad\qquad |}}$. Neben dem Nitril bei der Behandlung von Lävulinsäure mit Cyankalium und Salzsäure, sowie durch Destilliren des methylglutolactonsauren Ammoniaks erhalten. Zwischen 121 und 124° schmelzende Krystalle (108).

Valerolactoncarbonsäure, $C_6H_8O_4 = \underset{O\text{———}CO}{\overset{CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CO_2H}{|\qquad\qquad |}}$. Entsteht beim Verdunsten einer Auflösung von Allylmalonsäure in rauchender Bromwasserstoffsäure (13). Dickflüssiges Oel, leicht in Wasser, schwer in Aether löslich. Schon bei 100—110° etwas flüchtig. Spaltet sich bei 200° in Kohlensäure und Valerolacton. Beim Erhitzen mit Basen entstehen die Salze der im freien Zustande sehr unbeständigen γ-Oxypropylmalonsäure, $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH\cdot(CO_2H)_2$.

Das Bariumsalz, $(C_6H_7O_4)_2Ba$, kann durch Neutralisiren der Säure mit kohlensaurem Barium in der Kälte gewonnen werden. Blättrige Krystalle.

Methylparaconsäure, $C_6H_8O_4 = \underset{O\text{———}CO}{\overset{CH_3\cdot CH\cdot CH\lt^{CO_2H}_{CH_2}}{|\qquad\qquad |}}$. Aus Acetaldehyd, bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid (149). Gut krystallisirbar. Schmp. 78°.

Trichlormethylparaconsäure, $\underset{O\text{———}CO}{\overset{CCl_3\cdot CH\cdot CH\lt^{CO_2H}_{CH_2}}{|\qquad\qquad |}}$. Entsteht auf gleiche Weise

Digitized by Google

aus Chloral und Bernsteinsäure (149). Schöne Krystalle, schwer löslich in kaltem Wasser, bei 97° schmelzend. Mit überschüssigem Barytwasser versetzt, spaltet die Säure schon in der Kälte alle drei Chloratome als Chlorbarium ab und geht in das Bariumsalz der Isocitronensäure, $CH(OH)(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2(CO_2H)$, über.

Aethylparaconsäure, $C_7H_{10}O_4 = \begin{array}{l} CH_3\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH{<}^{CO_2H}_{CH_2} \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\; | \\ \qquad\quad O \text{———} CO \end{array}$. Entsteht beim Erwärmen eines Gemisches von gleichen Molekülen Propionaldehyd, bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid. Nadeln oder Blättchen. In Wasser, Aether und Chloroform leicht löslich, in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Schmelzpunkt 85°. Bei langsamer Destillation geht die Säure theilweise unzersetzt über, der grössere Theil aber spaltet sich in Kohlensäure, Hydrosorbinsäure und Caprolacton (148).

Terebinsäure, $C_7H_{10}O_4 = \begin{array}{l} (CH_3)_2\cdot C\cdot CH{<}^{CO_2H}_{CH_2} \\ \qquad\quad | \qquad\quad\; | \\ \qquad\quad O \text{——} CO \end{array}$. Lacton der Diaterebinsäure. Von BROMEIS 1841 als Produkt der Oxydation von Terpentinöl oder Colophonium mit Salpetersäure entdeckt (109), dann zunächst von RABOURDIN (110), CAILLIOT (111) und EKMAN (112) näher untersucht.

Aus der isomeren, zweibasischen Teraconsäure, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}{>}C = C{<}\begin{matrix}CO_2H\\CH_2\cdot CO_2H\end{matrix}$, entsteht die Terebinsäure durch Behandeln mit concentrirter Bromwasserstoffsaure (3), aus der Terebilensäure, $C_7H_8O_4$, durch Einwirkung von Natriumamalgam (20).

Darstellung. In einem mit geräumigem Vorstoss und weitem Rückflusskühler versehenen sehr grossen Glasballon erwärmt man 1000—1125 Grm. Salpetersäure auf nahezu 100° und lässt allmählich 125 Grm. Terpentinöl eintropfen. Wenn etwa die Hälfte des Oels zugesetzt ist, befördert man die Reaction wieder durch Erwärmen. Nachdem die Entwicklung rother Dämpfe fast aufgehört hat, lässt man auf 40° erkalten, trennt die Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Harz und dampft sie in offenen Schalen, schliesslich auf dem Wasserbade zur Syrupconsistenz ein. Den schwarzen Syrup füllt man noch warm in Kolben und erhitzt ihn darin zunächst mit gewöhnlicher, dann mit rauchender Salpetersäure, bis eine Probe keine Oxalsäure mehr enthält. Die so erhaltene gelbe, schleimige Masse versetzt man mit ziemlich viel Wasser, um die Terephtalsäure abzuscheiden, filtrirt, verdampft zur Krystallisation uud reinigt die Terebinsäure durch Waschen mit Aether und Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol (113, 3, 28). — Ausbeute reichlich 4 % vom Terpentinöl (3).

Krystallisirt aus Alkohol in grossen, glänzenden, monoklinen (113) Krystallen. Löslich in etwa 100 Thln. Wasser von 15°, leicht in heissem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Alkohol, nur wenig in Aether. Beginnt schon bei 100° zu sublimiren und schmilzt bei 174°.

Bei wiederholter, trockener Destillation liefert die Terebinsäure Brenzterebinsäure, $C_6H_{10}O_2$, und Kohlensäure (110, 115, 113). Daneben entstehen Isocaprolacton, $C_6H_{10}O_2$, und kleine Mengen von Teraconsäure, $C_7H_{10}O_4$ (3). Auch beim Erhitzen mit Wasser auf 150° wird die Säure in Brenzterebinsäure und Kohlensäure gespalten. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Kälte ohne Zersetzung; beim Erwärmen wird schweflige Säure entwickelt. Beim Kochen mit Schwefelsäure, die mit ihrem halben Volumen Wasser verdünnt ist, wird die Terebinsäure in Kohlensäure und Isocaprolacton gespalten (28). Beim Erhitzen mit concentrirtem Barytwasser auf 150—170° zerfällt sie in Bernsteinsäure und Aceton (20). Rauchende Salpetersäure greift die Säure nicht an (3). Chrom-

säuremischung wirkt sehr schwer ein (6) und erzeugt Kohlensäure und Essigsäure (114). Letztere entsteht auch durch Kaliumpermanganat, sowie in der Kalischmelze (114). Durch Natriumamalgam oder Zink und verdünnte Schwefelsäure wird die Terebinsäure nicht verändert. Beim Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure auf 170° entstehen Kohlensäure und (als Reductionsprodukt der Brenzterebinsäure) Isobutylessigsäure (113, 116). Mit kohlensauren Salzen entstehen selbst in der Wärme nur terebinsaure Salze, beim Erhitzen mit freien Alkalien oder Barytwasser aber die Salze der zweibasischen, im freien Zustande nicht isolirbaren Diaterebinsäure, $(CH_3)_2 \cdot C(OH) \cdot CH(CO_2H) \cdot CH_2 \cdot CO_2H$ (112, 114, 116).

Salze (112), $C_7H_9O_4K + H_2O$ und $C_7H_9O_4Na + H_2O$, bilden sehr leicht lösliche Krystalle, die bei 100° wasserfrei werden. — $C_7H_9O_4(NH_4)$. Sehr leicht lösliche Prismen, die schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam Ammoniak verlieren. — $(C_7H_9O_4)_2Ba + 4H_2O$. Aus seiner syrupdicken Lösung durch Weingeist in Nadeln fällbar, vergl. (114), $(C_7H_9O_4)_2Pb + H_2O$. Warzenförmig gruppirte Nadeln, in 6 Thln. kaltem Wasser löslich. — $C_7H_9O_4Ag$. Feine Nadeln, bei 19° in 100 Thln. Wasser, in der Hitze leichter löslich, vergl. (114).

Ester, $C_7H_9O_4 \cdot C_2H_5$. Aus dem Silbersalz durch Aethyljodid (112), aus der Säure durh Erhitzen mit Alkohol und Salzsäure erhalten (112, 117). In kaltem Wasser wenig lösliches Oel. Spec. Gew. 1·113 bei 16°. Siedep. 255° [273—275° (117)]. Wird durch Alkalien zu diaterebinsauren Salzen verseift. Giebt mit Natrium oder Natriumäthylat das Salz des Teraconsäureesters, $C_7H_8O_4(C_2H_5)Na$ (117).

Amid, $C_7H_9O_3 \cdot NH_2$ (112). Wird durch Erhitzen der Terebinsäure in trocknem Ammoniakgas auf schliesslich 140—160° erhalten. In Wasser und Weingeist in der Kälte schwer, in der Wärme leicht löslich. Alkalien lösen das Amid zu diaterebaminsauren Salzen, aus denen aber durch Säuren wieder das Amid gefällt wird.

α-Chlorterebinsäure, $(CH_3)_2 \cdot C \cdot CH(CO_2H) \cdot CHCl$ / O —— CO (20). Bei der Behandlung von Terebinsäure mit 3 Mol. Phosphorpentachlorid entsteht ein öliges Chlorid, $C_7H_8Cl_2O_3$, welches beim Kochen mit Wasser zwei isomere Chlorterebinsäuren liefert (114, 117). Von diesen krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung zuerst die α-Säure in gefiederten Nadeln, die bei 191° unter Zersetzung in Salzsäure und Terebilensäure schmelzen (117). Leicht löslich in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Wird durch Natriumamalgam wieder in Terebinsäure übergeführt (114). Beim Kochen mit Natriumäthylat entsteht Terebilensäure, beim Kochen mit kohlensaurem Natrium oder Calcium Oxyterebinsäure, $C_7H_{10}O_5$ (117).

$(C_7H_8ClO_4)_2Ca + 2H_2O$. Sehr leicht lösliche, feine Nadeln (117). — $(C_7H_8ClO_4)_2Pb + 3H_2O$ (114). — $C_7H_8ClO_4Ag$. Leicht lösliche Nadeln (117).

β-Chlorterebinsäure, $(CH_3)_2 \cdot C \cdot CCl(CO_2H) \cdot CH_2$ / O —— CO. Entsteht neben der α-Säure (117), in grösserer Menge bei der Einwirkung von Chlor auf mit Wasser angerührte Teraconsäure, $(CH_3)_2 \cdot C:C(CO_2H) \cdot CH_2CO_2H$ (20). Wasserhelle, rhombische Krystalle, leicht löslich, bei 168° unter Zersetzung schmelzend. Zerfällt beim Verdampfen mit Wasser in Salzsäure und Terebilensäure (20).

β-Bromterebinsäure, $(CH_3)_2 \cdot C \cdot CBr(CO_2H) \cdot CH_2$ / O —— CO. Aus Teraconsäure durch Einwirkung von Brom und Wasser erhalten (20). Scheidet sich aus Aether in grossen, glänzenden Krystallen ab, die bei 151° unter stürmischer Gasentwicklung schmelzen. Ziemlich leicht löslich in Aether, sehr schwer in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol. Beim Erhitzen mit Wasser wird die Säure in Bromwasserstoff und Terebilensäure zersetzt, durch Natriumamalgam in Terebinsäure übergeführt.

Oxyterebinsäure, $C_7H_{10}O_5$ (117). Produkt der Einwirkung von kohlensaurem Natrium oder Calium auf α-Chlorterebinsäure. Langsam krystallisirender Syrup, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Digitized by Google

$(C_7H_9O_5)_2Ca$. Durch Alkohol in mikroskopischen Blättchen fällbar. — $C_7H_9O_5Ag$. Leicht lösliche Nadeln.

Caprolactoncarbonsäure, $C_7H_{10}O_4 = \begin{array}{l} CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot CH\cdot CH_2\cdot CO_2H \\ \quad\; O \text{———} CO \end{array}$.

Entsteht beim Verdunsten einer Lösung von Allylbernsteinsäure, $CH_2\cdot CH:CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$, in rauchender Bromwasserstoffsäure (37), sowie beim Schmelzen der Dicarbocaprolactonsäure, $\begin{array}{l} CH_3\cdot CH\cdot CH_2\cdot C{<}^{CO_2H}_{CH_2\cdot CO_2H} \\ \quad\; O \text{———} CO \end{array}$ (38).

Bei 68—69° schmelzende Krystalle, löslich in Wasser und Alkohol, schwer in Aether. Bei 260° fast unzersetzt destillirbar. Giebt mit kohlensaurem Barium das Salz $(C_7H_9O_4)_2Ba$, beim Kochen mit Barytwasser aber das Salz der zweibasischen Säure $CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$ (37).

Isopropylparaconsäure, $C_8H_{12}O_4 = \begin{array}{l} (CH_3)_2\cdot CH\cdot CH\cdot CH{<}^{CO_2H}_{CH_2} \\ \qquad\qquad\quad O \text{———} CO \end{array}$.

Analog der Aethylparaconsäure aus Isobutyraldehyd, bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid erhalten (148).

Farblose Krystalle, die sich auf Zusatz von wenig kaltem Wasser verflüssigen und sich in mehr Wasser lösen. Schmp. 68—69°. Bei der Destillation verflüchtigt sich die Säure zum Theil unzersetzt, grösstentheils aber unter Spaltung in Kohlensäure, Isoheptylsäure und Isoheptolacton.

Terpenylsäure, $C_8H_{12}O_4 + H_2O$. Lacton der im freien Zustande nicht bekannten Diaterpenylsäure. Entsteht neben Terebinsäure und Terephtalsäure bei der Oxydation von Terpentinöl oder Terpin (118).

Darstellung. 1 Thl. Terpentinöl wird mit 8 Thln. dichromsaurem Kalium und 12 Thln. concentrirter Schwefelsäure, die mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt sind, in geräumigen Kolben am Rückflusskühler anfangs sehr vorsichtig erwärmt und nach Beendigung der ersten heftigen Einwirkung noch so lange in gelindem Sieden erhalten, bis die Lösung ganz grün geworden ist. Die durchgeseihte Flüssigkeit kocht man in offenen Schalen, um den grössten Theil der Essigsäure zu entfernen, schüttelt dann wiederholt mit Aether aus und destillirt von den Auszügen den Aether ab. Den dickflüssigen Rückstand löst man in Wasser, entfernt durch anhaltendes Kochen der filtrirten Lösung alle Essigsäure und verdampft zur Syrupsconsistenz, worauf sich nach einigen Tagen Krystallkrusten abscheiden. Diese werden wiederholt mit Aether behandelt, bis etwa zwei Drittel gelöst sind. Dabei bleibt die meiste Terebinsäure ungelöst. Die gelöste Terpenylsäure wird durch oft wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser von der schwer löslichen Terebinsäure vollends befreit (6).

Blätter oder grosse, glänzende, trikline Krystalle, die im Exsiccator verwittern. Leicht löslich in Wasser. Die Säure schmilzt schon bei 70° in ihrem Krystallwasser; ganz wasserfrei schmilzt sie bei 90° und sublimirt bei 130—140° (118, 6). Bei der trocknen Destillation zerfällt sie grösstentheils in Kohlensäure, Teracrylsäure, $C_7H_{12}O_2$, und ein in Wasser lösliches, indifferentes Oel ($C_{13}H_{20}O_2$?), welches bei 195—196° siedet. Durch weiteres Erhitzen mit Chromsäuremischung wird die Terpenylsäure leicht zu Essigsäure und Kohlensäure oxydirt. Natriumamalgam wirkt nicht ein (6). Mit Carbonaten entstehen die Salze der Terpenylsäure (118), beim Erwärmen mit freien Alkalien aber diejenigen der zweibasischen Diaterpenylsäure, $C_8H_{14}O_5$ (6).

Die Salze (118) sind sehr leicht löslich. — $(C_8H_{11}O_4)_2Ba$. Amorphes Pulver. — $(C_8H_{11}O_4)_2Cu$. Kleine, dunkelblaue Krystalle. — $C_8H_{11}O_4Ag$. Krystallinische Masse.

Aethylester, $C_8H_{11}O_4\cdot C_2H_5$ (118). Monokline Krystalle (119). Schmp. 36—38°. Siedep. 300°.

Digitized by Google

Isobutylparaconsäure, $C_9H_{14}O_4 = \begin{array}{l} C_4H_9\cdot CH\cdot CH\left<\begin{array}{l}CO_2H\\ CH_2\end{array}\right. \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ \quad O ——— CO \end{array}$ (148). Aus Isovaleraldehyd, bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid erhalten. Kleine, farblose Nadeln, leicht löslich in heissem Wasser und in Chloroform. Schmelzpunkt 120—121°. Sublimirt in glänzenden Nadeln, zerfällt aber bei der Destillation grösstentheils in Kohlensäure, Isoctylensäure, $C_8H_{14}O_2$, und Isoctolacton.

Isobutylmethylparaconsäuren, $C_{10}H_{16}O_4$. Zwei solche Säuren entstehen beim Erhitzen von Isovaleraldehyd mit brenzweinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid. Die α-Säure schmilzt bei 142°, die β-Säure bei 83° (148).

Hexylparaconsäure, $C_{11}H_{18}O_4 = \begin{array}{l} C_6H_{13}\cdot CH\cdot CH\left<\begin{array}{l}CO_2H\\ CH_2\end{array}\right. \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ \quad O ——— CO \end{array}$. Lacton der Hexitamalsäure. Wird erhalten durch 20stündiges Erhitzen gleicher Moleküle Oenanthol, bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 110—112° (25). Krystallisirt aus Wasser in langen, dünnen, farblosen Nadeln. Schwer in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser löslich, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Schmp. 89°. Bei der trocknen Destillation spaltet sie sich in Kohlensäure, Decylensäure, $C_{10}H_{18}O_2$, und etwas Decylacton, $C_{10}H_{18}O_2$. Mit Carbonaten entstehen die Salze der Hexylparaconsäure, beim Erwärmen mit freien Basen aber diejenigen der zweibasischen Hexitamalsäure, $C_6H_{13}\cdot CH(OH)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$.

Salze (25), $(C_{11}H_{17}O_4)_2Ca + 2H_2O$. Krystallisirt leicht in Nadeln, die in kaltem Wasser nur mässig leicht löslich sind. — $C_{11}H_{17}O_4Ag$, krystallisirt aus heissem Wasser in schwer löslichen, sehr beständigen Nadeln.

Phenylirte Lactonsäuren.

Phenylparaconsäure, $C_{11}H_{10}O_4 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH\cdot CH\left<\begin{array}{l}CO_2H\\ CH_2\end{array}\right. \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ \quad O ——— CO \end{array}$ (15, vergl. 137). Entsteht analog der Aethylparaconsäure beim Erhitzen gleicher Moleküle Benzaldehyd, bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid auf 125° und kann durch Waschen mit Schwefelkohlenstoff leicht von der gleichzeitig gebildeten Isophenylcrotonsäure befreit werden (15). Die Säure krystallisirt aus heissem Wasser mit $\frac{1}{2}H_2O$ in grossen Gruppen langer, glänzender Nadeln, die bei 99° schmelzen. Bei 100° entwässert, schmilzt sie bei 109°.

Beim Neutralisiren mit kohlensauren Salzen in der Kälte entstehen die Salze der Phenylparaconsäure, beim Kochen mit starken Basen aber diejenigen der im freien Zustande nicht isolirbaren zweibasischen Phenylitamalsäure, $C_{11}H_{12}O_5$. Die trockne Destillation führt zur Bildung von Isophenylcrotonsäure, Phenylbutyrolacton, Kohlensäure (15) und α-Naphtol (135).

Salze (15), $(C_{11}H_9O_4)_2Ba + 3H_2O$. Leicht lösliche, glänzende Krystalle. — $(C_{11}H_9O_4)_2Ca + 2H_2O$. Seideglänzende, farrenkrautähnliche Krystalle. Leicht löslich. Verliert erst über 130° sein Krystallwasser, das letzte Molekül nicht ohne Zersetzung. — $C_{11}H_9O_4Ag$. Weisser, flockiger Niederschlag.

Der Aethylester, $C_{11}H_9O_4\cdot C_2H_5$ (137), ist eine erst weit über 360° ohne erhebliche Zersetzung destillirende Flüssigkeit. Er liefert beim Kochen mit Ammoniak den sauren Ester der Phenylitamalsäure.

Phenylhomoparaconsäure, $C_{12}H_{12}O_4 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH\cdot CH\left<\begin{array}{l}CO_2H\\ CH\cdot CH_3\end{array}\right. \\ \quad | \qquad\qquad\quad | \\ \quad O ——— CO \end{array}$ (?)

Digitized by Google

(16, vergl. 136). Bildet sich (neben Phenylisohomoparaconsäure) beim Erhitzen von Benzaldehyd mit brenzweinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid.

Krystallisirt aus heissem Wasser in Blättern, aus wässrigem Weingeist in grossen, wohlausgebildeten Krystallen. Leicht löslich in Alkohol, Aether und siedendem Wasser. Schmp. 177°.

Beim Erhitzen mit starken Basen entstehen die Salze der zweibasischen Phenylhomitamalsäure, aus denen Säuren wieder die Lactonsäure abscheiden. Kalt gesättigte Bromwasserstoffsäure führt letztere durch eine der gewöhnlichen entgegengesetzte Reaction unter Aufhebung der Lactonbindung in die bromirte Säure, $C_6H_5\cdot CHBr\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_3$, über, die übrigens sehr unbeständig ist. Beim Erhitzen der Phenylhomoparaconsäure entstehen unter stürmischer Kohlensäureentwicklung ein Phenylbutylen, eine ungesättigte Säure, $C_{11}H_{12}O_2$, mit kleinen Mengen des damit isomeren Lactons und ein bei 89° schmelzendes β-Methyl-α-Oxynaphtalin (16, 149). Durch Destillation über Zinkstaub wird β-Methylnaphtalin erhalten (149).

$C_{12}H_{11}O_4Ag$. Kleine, ziemlich leicht lösliche Krystalle (16).

Phenylisohomoparaconsäure, $$C_{12}H_{12}O_4 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot CH\cdot C(CH_3)\!<\!\begin{array}{l}CO_2H\\ CH_2\end{array} \\ \;\;| \qquad\qquad\qquad\quad | \\ O \text{———————} CO \end{array} ?$$

Entsteht neben der vorigen Säure (41, 149). Gut krystallisirbar. Schmp. 124·5°. Die Säure liefert beim Erhitzen die analogen Produkte wie die vorige. Das hier entstehende β-Methyl-α-Oxynaphtalin schmilzt bei 92°. Bei der Destillation über Zinkstaub wird auch hier β-Methylnaphtalin gebildet.

Phenylvalerolactoncarbonsäure,

$$C_{12}H_{12}O_4 = \begin{array}{l} CH_3\cdot CH\cdot CH(CO_2H)\cdot CH\cdot C_6H_5 \\ \qquad | \qquad\qquad\qquad\qquad | \\ \quad O \text{——————} CO \end{array} \quad (139).$$

Produkt der Einwirkung von Natriumamalgam auf den Ester der Phenylacetbernsteinsäure, $CH_3\cdot CO\cdot CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot C_6H_5$. Krystallisirt aus Weingeist in quadratischen Blättchen, die bei 167·5° schmelzen. Beim Erhitzen mit überschüssigen freien Basen entsteht die entsprechende zweibasische Oxysäure.

$(C_{12}H_{11}O_4)_2Ca$. Krystallinische Krusten. — Bariumsalz. Leicht löslich in Wasser und Alkohol. — Silbersalz, leicht löslich.

Lacton (Lactonsäure) der Carboxylcornicularsäure, $C_{18}H_{12}O_4$ $$= \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C\!:\!CH\cdot C\!:\!C(CO_2H)\cdot C_6H_5 \\ \qquad | \qquad\quad | \\ \quad CO - O \end{array}$$ (147). Die nicht isolirte Carboxylcornicularsäure, $C_6H_5\cdot C(CO_2H)\!:\!CH\cdot CO\cdot CH(CO_2H)C_6H_5$, befindet sich unter den Produkten der Einwirkung von Zinkstaub und Ammoniak auf Pulvinsäure (vergl. Bd. III, pag. 365).

Zu der siedenden Lösung von Pulvinsäure in überschüssigem Ammoniak fügt man so lange Zinkstaub, wie eine Probe durch Säuren noch gelb, und nicht gelblich weiss gefällt wird. Durch successiven Zusatz von Salzsäure wird dann zunächst krystallinische Dihydrocornicularsäure, später ein zähes, fadenziehendes Gemenge anderer Reductionsprodukte gefällt. Durch Kochen dieses Gemenges mit Essigsäureanhydrid führt man die direkt nicht trennbaren Produkte in ihre Lactone (und Acetylderivate) über. Bei der fractionirten Krystallisation aus Alkohol krystallisiren dann der Reihe nach die Lactone der Cornicularsäure, der Isodihydrocornicularsäure und der Carboxylcornicularsäure, während acetylirte Verbindungen schliesslich als dickes Oel zurückbleiben.

Die durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigte Lactonsäure scheidet sich aus heissem Alkohol in kurzen, dicken Prismen ab, welche die Farbe und die Fluorescenz des Uranglases zeigen. Schmp. 215°.

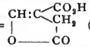
Durch Behandlung mit Ammoniak oder kohlensauren Alkalien in der Kälte

Digitized by Google

werden die schwer löslichen Salze der Lactonsäure erhalten. Wird diese aber mit kohlensauren oder ätzenden Alkalien erwärmt, so entstehen unter Abspaltung von Kohlensäure die farblosen Salze der Cornicularsäure, $C_6H_5 \cdot C(CO_2H):CH \cdot CO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$.

$C_{15}H_{11}O_4Ag$. Krystallinischer, gelber Niederschlag.

Ungesättigte Lactonsäuren, $C_nH_{2n-6}O_4$.

Aconsäure, $C_5H_4O_4$ =  (?). Entsteht, wenn Itadibrombrenzweinsäure, $C_5H_6Br_2O_4$, mit Soda (120) oder anhaltend mit Wasser (14) gekocht wird. Ebenso aus Bromitaconsäure, $C_5H_5BrO_4$ (121).

Darstellung. 29 Thle. Itadibrombrenzweinsänre in möglichst concentrirter, wässriger Lösung werden mit $10\frac{3}{4}$ Thln. wasserfreiem, kohlensaurem Natrium neutralisirt nnd gekocht. Während des Kochens hält man die Flüssigkeit durch allmählichen Zusatz von noch $5\frac{1}{4}$ Thln. kohlensaurem Natrium nahezu neutral. Beim Verdampfen krystallisirt aconsaures Natrium, aus welchem nach Zusatz von Schwefelsäure die Säure mit Aether ausgezogen wird (122, vergl. 121).

Krystallisirt aus Wasser in wohlausgebildeten Krystallen des rhombischen Systems (122). Löslich in 5—6 Thln. Wasser von 15° (121), leicht auch in Alkohol und Aether. Schmp. 164°. Nicht unzersetzt flüchtig. Verbindet sich nicht direkt mit Brom (123, 14), giebt aber beim Erhitzen mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure Monochlor- resp. Monobromitaconsäure (121). Durch längeres Kochen mit Wasser wird sie zersetzt (14). Beim Kochen mit Barytwasser entstehen Ameisensäure, Bernsteinsäure und Oxyitaconsäure, $C_5H_6O_5$.

Die Salze sind mit Ausnahme des Silbersalzes sehr leicht löslich, meistens gut krystallisirbar, von saurer Reaction (122). — $C_5H_3O_4Na + 3H_2O$. Grosse, trikline Tafeln (14). — $(C_5H_3O_4)_2Ba$. Schwer krystallisirbar. — $(C_5H_3O_4)_2Zn + 8H_2O$. Grosse Krystalle, die unter 100° im Krystallwasser schmelzen. — $(C_5H_3O_4)_2Cu + 4H_2O$. Glänzende, blaue Prismen. — $C_5H_3O_4Ag$. In kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen.

Der Methylester, $C_5H_3O_4 \cdot CH_3$ (122), bildet lange Nadeln, bei 85° schmelzend, leicht löslich in Aether, ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Wasser.

Muconsäure, $C_6H_6O_4$. Entsteht beim Eintragen von Silberoxyd in die heisse Lösung der aus Hydromuconsäure, $C_6H_8O_4$, durch Brom erhaltenen γ-Dibromadipinsäure, $C_6H_8Br_2O_4$ (124). Grosse, anscheinend monokline Krystalle, leicht löslich in Wasser, Weingeist und Aether, meistens schon nahe über 100° (bis 125°?) unter beginnender Zersetzung schmelzend. Zersetzt sich beim Kochen mit Barytwasser in Kohlensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure und eine Säure $C_5H_8O_3$ (?). Addirt kein Brom und wird beim Erhitzen damit zersetzt. Die Muconsäure ist einbasisch.

Natrinmsalz, nicht krystallisirbar. — $(C_6H_5O_4)_2Ba + 4H_2O$. Leicht lösliche, warzige Krystalle, durch Alkohol fällbar. — Das Silbersalz bildet einen käsigen Niederschlag, der sich selbst im Dunkeln schnell schwärzt (124).

Diehlormuconsänre, $C_6H_4Cl_2O_4 + 2H_2O$. Wird erhalten, indem man Schleimsäure (125, 124, 127, 130) oder saures zuckersaures Kalium (126, 129) mit Phosphorpentachlorid erwärmt und das Produkt, welches Dichlormuconsäurechlorid enthält (128), mit Wasser behandelt.

Lange, weisse Nadeln, die bei 100° wasserfrei werden (129). Leicht löslich in Weingeist, weniger in Aether, sehr schwer in kaltem Wasser, löslich in 19 Thln. siedendem Wasser. Die Säure sublimirt ohne zu schmelzen bei 260° unter theilweiser Zersetzung (126). Durch Kochen mit Kalilauge oder Barytwasser wird sie nicht zersetzt (127). Beim Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge auf 190—200° wird alles Chlor in Chlorkalium übergeführt, wobei Essigsäure und Oxalsäure entstehen. Brom wirkt erst in der Hitze, und zwar unter vollständiger Zersetzung ein (124). Natriumamalgam erzeugt Hydromuconsäure (BODE's »Muconsäure«), $C_6H_8O_4$ (127, 128, 124).

Digitized by Google

Die Dichlormuconsäure ist zweibasisch. Die Salze der Alkalien sind sehr leicht löslich, Ammoniaksalz, Barium- und Calciumsalz krystallisirbar. Die Schwermetallsalze bilden schwer lösliche Niederschläge (125, 127). Saure Salze existiren nicht (127).

Der Aethylester, $C_6H_2Cl_2O_4(C_2H_5)_2$, krystallisirt in Prismen, die bei 95—96° schmelzen (128, 126).

Das Dichlormuconsäurechlorid, $C_6H_2Cl_2O_2Cl_2$ (128), wird aus dem Produkt der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schleimsäure nach theilweisem Abdestilliren des Phosphoroxychlorids in anscheinend quadratischen Krystallen erhalten, die sich aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiren lassen. Es zersetzt sich an feuchter Luft und giebt mit kohlensaurem Ammoniak ein unlösliches Amid.

Terebilensäure, $C_7H_8O_4$ (117) = $\begin{array}{l}(CH_3)_2{:}C\cdot C\cdot(CO_2H){:}CH \\ \quad\; | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \quad O \text{———————} CO\end{array}$ (20), β-Chlor- und β-Bromterebinsäure spalten beim Kochen mit Wasser oder beim Verdampfen ihrer Lösung Chlor- oder Bromwasserstoff ab und gehen in Terebilensäure über.

Diese krystallisirt aus Wasser oder Aether in Prismen, welche bei 168° schmelzen, aus Alkohol oder Bromwasserstoffsäure in durchsichtigen, rhombischen Krystallen, deren Schmelzpunkt schon bei 162—163° liegt. Leicht löslich in Aether, Alkohol und siedendem Wasser, fast unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Bei der Destillation zersetzt sich die Säure nur zum kleinen Theil in Kohlensäure und Terelacton. Sie verbindet sich nicht mit Brom oder Bromwasserstoff, wird aber durch Natriumamalgam leicht in Terebinsäure übergeführt (20). Beim Kochen mit Kalilauge, aber nicht mit Kalk, entstehen die Salze der im freien Zustande nicht beständigen Diaterebilensäure, $(CH_3)_2\cdot C(OH)\cdot C(CO_2H){:}CH\cdot CO_2H$ (117).

$(C_7H_7O_4)_2Ca$. Leicht lösliche Nadeln. — $C_7H_7O_4Ag$. Sehr beständige Prismen (117).

Chlorterebilensäure, $C_7H_7ClO_4$ (117). Entsteht beim Erhitzen von α-Chlorterebinsäure mit Phosphorpentachlorid auf 130—140°. Kleine, in heissem Wasser leicht lösliche Prismen. Schmp. 200—203°.

$(C_7H_6ClO_4)_2Ca + 2H_2O$. Tafeln oder Prismen. — $C_7H_6ClO_4Ag$. Aus Wasser in Nadeln krystallisirbarer Niederschlag.

Ketolactonsäure, $C_8H_{10}O_4$ (12) = $\begin{array}{l}CH_3\cdot C{:}C\begin{cases}CO_2H \\ CH\cdot CH_2\cdot CH_3\end{cases} \\ \quad\;\; | \quad\;\; | \\ \quad\;\; O — CO\end{array}$? Der β-Aethylacetobernsteinsäureester, $C_2H_5\cdot CO_2\cdot CH(CO\cdot CH_3)\cdot CH(C_2H_5)\cdot CO_2\cdot C_2H_5$ (aus Natriumacetessigester und α-Brombuttersäureester), spaltet sich bei jeder Destillation theilweise in Alkohol und den Ester der Ketolactonsäure, $C_{12}H_{20}O_5 = C_2H_6O + C_{10}H_{14}O_4$. Letzterer giebt beim Kochen mit verdünnter Salzsäure die freie Säure.

Farblose, glänzende Krystalle, die bei 181° schmelzen. Schwer löslich in kaltem, ziemlich leicht in siedendem Wasser. Beim Behandeln mit kohlensauren Salzen tauscht sie nur ein Wasserstoffatom gegen Metall aus, mit kaltem Barytwasser aber entsteht das Salz einer zweibasischen Säure, $C_8H_{12}O_5$. Beim Erhitzen mit Barytwasser wird diese zweibasische Säure in Kohlensäure und eine Säure, $C_7H_{12}O_3$ (β-Aethylacetobernsteinsäure?), gespalten.

$(C_8H_9O_4)_2Ba + 2H_2O$. Leicht lösliche Krystalle. Durch Alkohol fällbar. — $C_8H_9O_4Ag$. Schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

Camphansäure (Campholactoncarbonsäure),

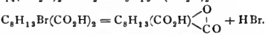
$$C_{10}H_{14}O_4 = C_8H_{13}(CO_2H)\begin{cases}O \\ | \\ CO\end{cases}.$$

Von Wreden 1869 entdeckt und als »Oxycamphersäureanhydrid« aufgefasst

Digitized by Google

(98). Von Fittig als Lactonsäure erkannt (100, 101). Entsteht aus dem Monobrom-Camphersäureanhydrid bei anhaltendem Kochen mit Wasser (98), aus der Campholsäure beim Erhitzen mit feuchtem Brom auf 100° (99) und direkt aus Camphersäure beim Erhitzen mit Brom auf 120° (21):

$$C_8H_{14}(CO_2H)_2 + Br_2 = C_8H_{13}Br(CO_2H)_2 + HBr. —$$



Darstellung. 10 Grm. Camphersäure werden mit 12 Grm. Brom in Röhren auf 120° erhitzt. Das zähflüssige Prodnkt wird in Aether aufgenommen, der Aether abdestillirt und der braune Rückstand mit Wasser zum Sieden erhitzt, wobei unter anderem etwas Campholacton und Lauronolsäure mit dem Wasserdampf überdestilliren. Die zurückbleibende Lösung enthält Camphansäure und unveränderte Camphersäure. Man sättigt sie mit kohlensaurem Barium und trennt die Salze durch Krystallisation. Das sich zuerst ausscheidende camphansaure Barium wird durch Krystallisiren unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. Durch Ansäuern seiner Lösung und Ausziehen mit Aether gewinnt man die freie Säure (21).

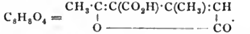
Krystallisirt aus Wasser in federförmigen Krystallaggregaten oder in derben, monoklinen Prismen (21). Die Krystalle enthalten 1 oder 2 Mol. Krystallwasser, verwittern an der Luft und werden im Vacuum über Schwefelsäure wasserfrei. Aus der siedend gesättigten wässrigen Lösung scheidet sich die Säure zunächst ölig ab. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich. Sie beginnt schon bei 110° zu sublimiren, schmilzt bei 201° und wird durch anhaltendes Erhitzen auf 200° zersetzt (98). Bei der Destillation geht die Säure zum Theil unzersetzt über, zum Theil liefert sie durch Kohlensäureabspaltung Campholacton und die damit isomere Lauronolsäure (21). Mit Phosphorpentachlorid giebt die Camphansäure ein Chlorid, aus welchem durch Wasser die Säure regenerirt wird. Beim Erhitzen der Säure mit Wasser auf 180° oder mit Jodwasserstoff (spec. Gew. 1·7) auf 150°, sowie bei der trockenen Destillation des Calciumsalzes entsteht derselbe Kohlenwasserstoff, C_8H_{14}, welcher auch durch Erhitzen von Camphersäure mit Jodwasserstoff erhalten wird (98) [Tetrahydrometaxylol? (102)].

Die Camphansäure ist einbasisch und bildet meistens gut krystallisirende Salze. Beim Kochen mit freien Basen liefert sie die Salze der zweibasischen β-Oxycamphersäure, $C_{10}H_{16}O_5$ (101).

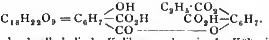
Salze, $(C_{10}H_{13}O_4)_2Ba + 3\frac{1}{2}H_2O$ (21). Grosse, farblose Krystalle. Die Lösung des Salzes zersetzt sich schon beim Kochen allmählich in kohlensaures Barium und Campholacton. $(C_{10}H_{13}O_4)_2Cd + 3H_2O$. Prismen. — Das Kupfersalz ist nur mässig leicht, das Bleisalz selbst in der Hitze schwer löslich (98).

Der Aethylester, $C_{10}H_{13}O_4 \cdot C_2H_5$, bildet Prismen, die bei 63° schmelzen und schon unter 100° sublimiren (98).

Mesitenlactoncarbonsäure (Isodehydracetsäure),



δ-Lacton der Oxymesitendicarbonsäure, $CH_3 \cdot C(OH):C(CO_2H) \cdot C(CH_3):CH \cdot CO_2H$ (30). Wenn man Acetessigester mit concentrirter Schwefelsäure längere Zeit stehen lässt, so bildet sich nach der Gleichung $4C_6H_{10}O_3 = C_{18}H_{22}O_9 + 3C_2H_5 \cdot OH$ ein festes, bei 61—62° schmelzendes Condensationsprodukt:



Dieses wird durch alkoholische Kalilauge schon in der Kälte in das Kaliumsalz und den Ester der Mesitenlactoncarbonsäure übergeführt:

Digitized by Google

$$C_{18}H_{22}O_9 + KOH = 2H_2O + C_6H_7\begin{cases}O\\CO\\CO_2K\end{cases} + C_6H_7\begin{cases}O\\CO\\CO_2\cdot C_2H_5\end{cases}.$$

Die concentrirte Lösung des Kalinmsalzes giebt auf Zusatz von Salzsäure einen Krystallbrei der freien Mesitenlactoncarbonsäure, die durch Umkrystallisiren aus warmem Wasser oder Alkohol gereinigt wird.

Die Säure krystallisirt aus Wasser in filzartigen, weichen Aggregaten, aus Alkohol in grossen, anscheinend monoklinen Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und Aether. Schmp. 155°. Mit Vorsicht fast unzersetzt sublimirbar. Bei 200—245° zerfällt die Säure in Kohlensäure und Mesitenlacton (Lacton der Oxymesitencarbonsäure). Dieselbe Spaltung tritt bei Gegenwart concentrirter Schwefelsäure schon bei 160—170° ein. Dem entsprechend entstehen beim Erhitzen der Alkalisalze, beim Erhitzen der Säure mit Kalk oder wenn die Lösung der Säure mit überschüssigem Barythydrat erwärmt wird, zunächst Salze der Oxymesitencarbonsäure, die sich aber bald weiter in kohlensaure Salze und Mesityloxyd spalten. (Letzteres entsteht durch Umlagerung aus dem zu erwartenden isomeren Mesitenylalkohol, $C_6H_9\cdot OH$). Rauchende Salzsäure, sowie Zinn oder Zink und Salzsäure greifen die Mesitenlactoncarbonsäure nicht an. Natriumamalgam erzeugt als Reductionsprodukt eine dickflüssige, in Wasser wenig lösliche Säure.

Die Mesitenlactoncarbonsäure ist einbasisch. Mit starken Basen liefert sie aber leicht die Salze der im freien Zustande nicht existenzfähigen, zweibasichen Oxymesitendicarbonsäure.

Salze, $C_8H_7O_4(NH_4)$. Krystallinische Masse, die bei 150° zu sublimiren beginnt und gegen 190° schmilzt. — $C_8H_7O_4K + \frac{1}{2}H_2O$. Krystallinisch. Sehr leicht löslich. — $C_8H_7O_4Na$. — $(C_8H_7O_4)_2Ba$. — $(C_8H_7O_4)_2Mg + 3H_2O$ (oder $2\frac{1}{2}H_2O$?) — $(C_8H_7O_4)_2Cu + 2H_2O$. Hellgrüner, mikrokrystallinischer Niederschlag. — Das neutrale Silbersalz scheint nicht zu existiren. Durch Fällung des Kalinmsalzes mit Silbernitrat wurde ein saures Salz $4C_8H_7O_4Ag + 3C_8H_8O_4$ erhalten, welches aus heissem Wasser in langen Nadeln krystallisirt. Beim Digeriren der Lösung mit Silberoxyd entsteht ein anderes saures Salz, $6C_8H_7O_4Ag + C_8H_8O_4$, welches leicht lösliche und in der Wärme leicht zersetzliche Nadeln bildet (30).

Aethylester, $C_8H_7O_4\cdot C_2H_5$. Wird direct durch alkoholische Kalilauge aus dem Condensationsprodukt $C_{18}H_{22}O_9$ neben dem Kaliumsalz erhalten. Entsteht aus letzterem beim Erhitzen mit Alkohol und Aethyljodid. Hellgelbes, gewürzhaft riechendes Oel, welches unter theilweiser Zersetzung zwischen 270 und 310° destillirt. Durch Wasser wird der darin unlösliche Ester allmählich in den sauren Monäthylester der Oxymesitendicarbonsäure übergeführt. Schnell entsteht dieser, wenn Ammoniak in die alkoholische Lösung des Esters geleitet wird, während Kalilauge tiefer zersetzend wirkt und Alkohol, Essigsäure, Mesityloxyd und »Homomesaconsäure«, $C_6H_8O_4$, erzeugt.

Bei der Behandlung des Aethylesters mit Brom in Schwefelkohlenstofflösung entsteht ein Bromsubstitutionsprodukt, $C_8H_6BrO_4\cdot C_2H_5$, welches aus Alkohol in glänzenden, bei 87° schmelzenden Nadeln krystallisirt (30).

Lactone dreibasischer Säuren. (Zweibasische Lactonsäuren.)

Caprolactondicarbonsäure,

$$C_8H_{10}O_6 = \begin{array}{l}CH_3\cdot \underset{|}{C}H\cdot CH_2\cdot \underset{|}{C}(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H\\ \;\;\;\;\;\;\;\;\;\;\; O \text{———} CO\end{array} \quad (38).$$

Entsteht beim Verdunsten einer Lösung von Allyläthenyltricarbonsäure, $C_3H_5\cdot C(CO_2H)\cdot CH_2\cdot CO_2H$, in rauchender Bromwasserstoffsäure. Scheidet sich aus Wasser in wohlausgebildeten, triklinen Krystallen ab. Schwer löslich in Aether, leichter in Wasser. Schmilzt bei 152—153° und spaltet sich dann in

Kohlensäure und Caprolactoncarbonsäure. Erst beim Kochen mit Bariumhydroxyd entsteht das schwer lösliche Bariumsalz der dreibasischen Oxysäure $C_8H_{12}O_7$.

$C_8H_8O_8Ba$. Amorphes, in Wasser leicht lösliches Pulver. — $C_8H_8O_8Ag_2$. Pulvriger Niederschlag.

Lacton der Isocitronensäure, $C_6H_6O_6 = \begin{array}{l} CH(CO_2H)\cdot CH(CO_2H)\cdot CH_2 \\ | \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad | \\ O \text{ ——————————— } CO \end{array}$.

Die Isocitronensäure, deren Bariumsalz durch Behandeln der Trichlormethylparaconsäure mit Barytwasser erhalten wird, geht im freien Zustande schon beim Verdunsten ihrer Lösung in diese zweibasische Lactonsäure über. Krystallinisch. In Wasser in jedem Verhältniss löslich (149).

Hydroxylirte Lactonsäuren und Dilactone.

Saccharon, $C_6H_8O_6 + H_2O = \begin{array}{l} CO_2H\cdot CH\cdot CH(OH)\cdot C(OH)\cdot CH_3 \\ \qquad\quad | \qquad\qquad\qquad\quad | \\ \qquad\quad O \text{ ————— } CO \end{array}$. Monolacton der im freien Zustande nicht isolirbaren Saccharonsäure, $CO_2H\cdot CH(OH)\cdot CH(OH)\cdot C(OH)(CH_3)\cdot CO_2H$. Entsteht bei mehrtägigem Erwärmen von Saccharin mit 3 Thln. Salpetersäure (spec. Gew. 1·375) auf 35° (86, 57).

Nachdem die Gasentwicklung aufgehört hat, wird die Flüssigkeit wiederholt stark verdünnt und wieder eingedampft, bis schliesslich ein ganz salpetersäurefreier, gelber Syrup zurückbleibt. Aus seiner wässrigen Lösung fällt man durch Erhitzen mit kohlensaurem Calcium die Oxalsäure möglichst genau aus und verdampft das Filtrat. Die Krystallisation der nur mässig concentrirten Flüssigkeit wird zweckmässig dadurch eingeleitet, dass man einen Theil ganz zum Syrup verdampft, diesen mit Aether auskocht und die beim Verdunsten des Aethers erhaltenen Krystalle in die Hauptmenge der wässrigen Lösung legt.

Grosse, derbe, rhombische Krystalle, leicht löslich in Wasser, ziemlich schwer in Aether. Schwach linksdrehend. $(\alpha)_D = -6\cdot 1°$ für $p = 1\cdot 7857$ und $t = 18°$. Das Krystallwasser entweicht zum Theil schon im Exsiccator, vollständig bei 100°.

Beim Kochen mit starker Jodwasserstoffsäure und Phosphor entsteht zunächst eine krystallisirbare Säure $C_6H_8O_4$, dann α-Methylglutarsäure, $C_6H_{10}O_4 = CO_2H\cdot CH(CH_3)\cdot CH_2\cdot CH_2\cdot CO_2H$. Mit kohlensauren Salzen entstehen die als »Saccharonmetalle« bezeichneten Salze des Saccharons, beim Erhitzen mit starken, freien Basen aber die Salze der zweibasischen Saccharonsäure.

$C_6H_7O_6K$ krystallisirt nicht. — $C_6H_7O_6Na$. Rhombische Prismen. (Bildet auch mit $1H_2O$ rhombische, leicht verwitternde Krystalle.) — $C_6H_7O_6(NH_4)$. Grosse, luftbeständige Krystalle. — Das Kupfersalz ist amorph, sehr leicht löslich. — Die Salze werden durch Silbernitrat und neutrales essigsaures Blei nicht gefällt, wohl aber durch Bleiessig.

Dilacton der Metazuckersäure, $C_6H_6O_6 = \begin{array}{l} CO \text{ ———— } O \\ | \qquad\qquad\quad | \\ CH(OH)\cdot CH\cdot CH\cdot CH(OH) \\ \qquad\qquad\quad | \qquad\quad | \\ \qquad\qquad\quad O \text{ —— } CO \end{array}$.

Entsteht aus dem Lacton der Arabinosecarbonsäure bei 24 stündigem Erhitzen mit der $1\frac{1}{2}$ fachen Menge Salpetersäure (spec. Gew. 1·2) auf 50° (75). Es krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser. Die Krystalle sind unlöslich in Aether, schwer löslich in Alkohol, löslich in etwa 8 Thln. kaltem, äusserst leicht in heissem Wasser. Sie schmelzen bei 68°. Die im Vacuum über Schwefelsäure entwässerte Verbindung beginnt bei 160° sich gelb zu färben und erweicht unter völliger Zersetzung allmählich gegen 180°. Das Dilacton reducirt leicht alkalische Kupferlösung. Beim Erhitzen seiner verdünnten Lösung mit kohlensaurem Kalk entsteht das schwer lösliche Calciumsalz der zweibasischen Metazuckersäure, $C_6H_{10}O_8$

Nonodilacton, $C_9H_{12}O_4 = \begin{array}{l} O \text{———} CO \\ \;| \qquad\quad\;\; | \\ CH_3\cdot CH\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot CH\cdot CH_2 \end{array}\!\!>\!C \;\begin{array}{l} \\ | \\ O \text{———} CO \end{array}$ (13). Dilacton der nicht bekannten Dioxydipropylmalonsäure. Durch Behandeln von Diallylmalonsäure oder deren Estern mit kalt gesättigter Bromwasserstoffsäure erhalten:

$$(CH_2:CH\cdot CH_2)_2\cdot C(CO_2H)_2 + 2HBr = (CH_3\cdot CHBr\cdot CH_2)_2\cdot C\cdot(CO_2H)_2$$
$$= C_9H_{12}O_4 + 2HBr.$$

Krystallisirt aus Alkohol in dünnen Blättchen, aus heissem Wasser oder verdünnter Bromwasserstoffsäure in langen Nadeln. Rhombisch. Neutral. Kaum löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol. Schmp. 105—106°. Das Dilacton siedet unter geringer Zersetzung über 360°. Natronlauge oder Barytwasser lösen es in der Wärme, worauf es erst durch Säuren wieder abgeschieden wird. Das beim Erwärmen mit überschüssigem Barytwasser zunächst entstehende Salz der Dioxydipropylmalonsäure spaltet sich beim Erhitzen seiner mit Kohlensäure behandelten Lösung nach der Gleichung:

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2 \end{array}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{array}{l} CO_2 \\ CO_2 \end{array}\!\!>\!Ba = \begin{array}{l} CH_3\cdot CH(OH)\cdot CH_2 \\ CH_3\cdot CH \text{——} CH_2 \\ \quad\;\; | \\ \quad\;\; O \text{—————} \end{array}\!\!>\!\begin{array}{l} CH + CO_3Ba \\ | \\ CO \end{array}$$

in Kohlensäure und ein Oxyoctolacton, welches durch das Bariumcarbonat zum Theil in die entsprechende Oxysäure übergeführt wird.

Dibromnonodilacton, $C_9H_{10}Br_2O_4 = \begin{array}{l} O \text{———} CO \\ \;| \qquad\quad\;\; | \\ CH_2Br\cdot CH\cdot CH_2 \\ CH_2Br\cdot CH\cdot CH_2 \end{array}\!\!>\!C \;\begin{array}{l} \\ | \\ O \text{———} CO \end{array}$. Entsteht aus der Diallylmalonsäure bei der Behandlung mit freiem Brom (13). Seideglänzende Blättchen, fast unlöslich in Wasser, wenig löslich in Aether, leicht in warmem Alkohol. Beim Behandeln mit Barytwasser scheint zunächst das Bariumsalz einer Tetraoxysäure, $C_9H_{16}O_8$, gebildet, aber beim Kochen unter Kohlensäureabspaltung in ein Trioxylacton, $C_8H_{14}O_5$, übergeführt zu werden.

Monolacton der Dibenzoylbernsteinsäure,

$$C_{18}H_{12}O_5 = \begin{array}{l} C_6H_5\cdot C:C(CO_2H)\cdot CH\cdot CO\cdot C_6H_5 \\ \qquad\;\; | \qquad\qquad\qquad | \\ \qquad\;\; O \text{—————} CO \end{array}$$ (140), vergl. (141, 142).

Diese einbasische Lactonsäure wird durch 24stündiges Kochen von Dibenzoylbernsteinsäureester mit 30proc. Schwefelsäure erhalten.

Aus dem beim Abkühlen als halbfeste Masse ausgeschiedenen Reactionsprodukt zieht man die Säure mittelst Sodalösung aus, fällt sie durch verdünnte Schwefelsäure und reinigt durch Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure.

Kleine, bräunliche Nadeln, schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol, Aether und Benzol, bei 230° unter Zersetzung schmelzend. Bei der Behandlung mit Basen entstehen unter Wasseraufnahme Salze der zweibasischen Säure $C_{18}H_{14}O_6$.

Dilacton der Dibenzoylbernsteinsäure,

$$C_{18}H_{10}O_4 = C_6H_5\cdot C:\begin{array}{c} CO\text{—}O \\ | \qquad | \\ C\cdot C \\ | \qquad \\ O \text{—} CO \end{array}:C\cdot C_6H_5$$ (140), vergl. (141, 142).

Wird aus der vorigen Verbindung durch Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid und Eingiessen in Wasser gewonnen.

Farblose, silberglänzende Blättchen, in heissem Alkohol mit schön violetter Fluorescenz, schwer löslich, aus Eisessig gut krystallisirbar, bei 254—255° unter Zersetzung und theilweiser Sublimation schmelzend. Kohlensaure Alkalien wirken nicht ein. Beim Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge entsteht eine Lösung, aus welcher verdünnte Säuren wieder das saure Monolacton abscheiden.

Pulvinsäure, s. Bd. III, pag. 364. O. JACOBSEN.

Lanolin.*) Mit dem Namen »Lanolin« bezeichnet LIEBREICH eine neutrale Fett-Substanz, welche aus dem Wollschweiss der Schafe abgeschieden wird und in reinem Zustande zum medicinischen und kosmetischen Gebrauch Verwendung finden kann. Ihrer chemischen Zusammensetzung nach ist dieselbe zu betrachten als Aether verschiedener (Fett-)Säuren mit dem einwerthigen Alkohol »Cholesterin« und dem ihm isomeren »Isocholesterin«. —

Die Schafwolle enthält in demjenigen Zustande, in welchem sie unmittelbar nach der Schafschur erhalten wird, nicht unbeträchtliche Quantitäten von fettiger Substanz. Die letztere tritt bei der australischen Wolle schon auf blossen Druck zwischen den Fingern zu Tage und ist in dieser am reichlichsten vorhanden. Wie verschiedenartig der Fettgehalt der verschiedenen Wollen sein kann, zeigt nachfolgende Tabelle:

1. Bock, Electoral mit Negretti gekreuzt	22·8 %	Fett
2. desgl.	28·18 %	„
3. Jährlingsbock, franz. Blut	13·03 %	„
4. Bock franz. mit Electoral Negretti .	12·69 %	„
5. Jährlingsbock, engl. Lincoln mit Merino	9·93 %	„
6. echt engl. Lincoln Schaf	8·85 %	„

Diese Fettsubstanz ist für die weitere Verarbeitung der Wolle störend, sie muss daher entfernt werden. Aus diesem Grunde kam die Wolle früher schon gewaschen, also vom grössten Theile ihres Fettgehalts befreit, in den Handel. Zur Reinigung wurde die Roh- (Natur-) Wolle in grossen Waschapparaten (Leviathans) mit Seifenlösungen, Potaschelaugen etc. bis zur Entfettung gewaschen; die abfallenden Waschwässer (Wollwaschwässer) werden eingedampft und bei Luftabschluss calcinirt. Der hierbei hinterbleibende Glührückstand lieferte bei geeigneter Behandlung eine relativ reine Potasche, während die Fettsubstanzen in brennbare Gase zerfallen, die als Heizmaterial Verwendung finden.

Später versuchte man auch die Fettsubstanzen der Wollwaschwässer in anderer Weise zu verwerthen. Man zersetzte sie mit Salz- oder Schwefelsäure und gewann dabei das sogen. rohe Wollfett, welches bis zu 30 % freie Fettsäuren enthalten kann. Die technische Verwendung als Schmiermaterial wurde durch die freie Säure beeinträchtigt.

Auch gelingt es durch Behandlung der Wollwaschwässer mit Aetzkalk das rohe Wollfett zu gewinnen. In den Waschwässern ist nämlich das Wollfett in einer feinen Emulsion vertheilt. Durch Aetzkalk entsteht ein Niederschlag, der das gesammte

*) 1) HARTMANN, Ueber den Fettschweiss der Schafwolle. Inaug.-Diss. Göttingen 1860. 2) E. SCHULZE, Ueber die Zusammensetzung des Wollfettes. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1872, pag. 1075. 3) BERTHELOT, Chimie organique. Paris 1860. Tom. I, pag. 161. 4) O. LIEBREICH, Ueber das Lanolin, eine neue Salbengrundlage. Berl. klin. Wochenschr. 1885. No. 47. 5) LIEBREICH, Ueber den medicin. Gebrauch des Lanolin. Deutsch. med. Wochenschr. 1886. No. 28. 6) C. FRÄNKEL, Untersuchungen über den Keimgehalt d. Lanolins. Centralbl. für Bacteriol. u. Parasiten. 1887. I. Bd. No. 5. 7) A. GOTTSTEIN, Das Verhalten d. Mikroorganismen gegen Lanolin. Berl. klin. Wochenschr. 1887, pag. 907.

Digitized by Google

Fett mechanisch niederreisst. Der Niederschlag, »Suinter« genannt, wird durch Säuren zerlegt oder direkt mit Lösungs-Mitteln (Benzin etc.) behandelt, um das Roh-Fett zu gewinnen.

Der sogen. Wollschweiss (das rohe Wollfett) hatte übrigens schon frühzeitig das Interesse der Chemiker wachgerufen. Vauquelin theilte 1803 mit, dass derselbe aus verschiedenen freien Fettsäuren und einer »eigenthümlichen fettigen Substanz« bestehe.

Eine genauere Kenntniss der Eigenthümlichkeit des Fettes verdanken wir zuerst Fr. Hartmann, welcher nachwies, dass das Wollfett Fettsäure-Cholesterinäther enthielt (1868). Später (1870) wies E. Schulze nach, dass ausser den Cholesterinäthern auch Isocholesterinäther im Wollfett enthalten seien. Die Verbindungen waren übrigens nicht ganz unbekannt, denn im Jahre 1860 hatte bereits Berthelot die Fettsäure-Cholesterinäther durch Erhitzen von Cholesterin mit den betreffenden fetten Säuren erhalten. Es sind von ihm der Stearinsäure, Buttersäure- und Benzoësäure-Aether dargestellt worden. — Obgleich das Cholesterin in freiem Zustande eine grosse Verbreitung im Thierkörper und auch vereinzelt im Pflanzenreiche zeigt, so hatte man doch angenommen, dass die Cholesterinäther der fetten Säuren eine Eigenthümlichkeit des Wollhaares sei. —

Durch Liebreich wurde nachgewiesen, dass die Cholesterinfette zu den sehr verbreiteten und nothwendigen Substanzen des thierischen Organismus gehören und steter Begleiter der Hornsubstanz, des Keratins seien. — Durch Extraction mit Chloroform konnte der Nachweis desselben in den verschiedenartigsten Horngeweben geführt werden: (Menschliche Haut, Fischbein, Schildpatt, Elsternschnäbel, Federn von Gänsen, Hühnern, Tauben, Stacheln vom Stachelschwein, Hufe und Kastanien vom Pferde, Haare vom Faulthier etc.). Es konnte auch nachgewiesen werden, dass das Fett nicht durch drüsige Organe dem Keratin hinzugefügt werde, sondern, dass es mit dem Wachsthum und der Bildung des Keratins entstehe. —

Uebrigens sagte Berthelot divinatorisch, es sei möglich, dass besonders der Stearinsäure-Aether in normalem oder pathologischem Zustande vorkäme, ohne allerdings einen Beweis für diese Behauptung geführt zu haben. —

Zur Darstellung des Lanolins wird das rohe Wollfett mit Hülfe von wässriger Lösung der Aetzalkalien oder kohlensauren Alkalien emulgirt und die so entstandene milchartige Flüssigkeit der Centrifugirung unterworfen (Braun). Es trennen sich bei diesem Process ähnlich wie bei der Milch zwei Schichten, die obere enthält das Fett, die untere besteht aus einer Seifenlösung, die nur wenig Fett enthält. Aus der oberen Schicht, dem Rahm wird mittelst kalkhaltigem Wasser das Lanolin gefällt. — Das so gewonnene Produkt enthält noch unlösliche Kalkseifen und wird mit dem Namen Roh-Lanolin bezeichnet. Durch mehrfaches Umschmelzen und Auswaschen wird dieses Produkt gereinigt. Als Handelswaare führt dies Produkt den Namen centrifugirtes Lanolin. —

Zur weiteren Reinigung wird das Lanolin mit einem geringen Procentsatz Aetzkalk zusammengeschmolzen und das vom Wasser befreite Produkt mit Aceton extrahirt. Nach dem Abdestilliren bleibt das wasserfreie Lanolin in neutralem Zustande zurück. —

Das wasserfreie Lanolin ist eine visköse, hellgelbliche Masse, welche bei 38 bis 40° C. zu schmelzen beginnt. Die Beschreibung, welche Berthelot von dem Cholesterinstearat giebt, passt ungefähr auf das Lanolin, es steht seiner Consistens nach zwischen Wachs und Harz und Fetten. Es besitzt die merkwürdige Eigenschaft bis über 100% Wasser aufzunehmen und eine salbenartige Masse zu bilden.

Digitized by Google

Das wasserhaltige Lanolin des Handels enthält ca. 25% Wasser. — Durch Schmelzen, besonders mit Salz-Lösungen, scheidet sich das wasserfreie Fett wieder ab. —

Die Reaction ist neutral, beim Titriren mit alkoholischer Kalilauge soll es höchstens 0·5% freie fette Säure (als Stearinsäure gerechnet) enthalten. —

Lösungsmittel desselben sind Chloroform, Aceton, Aether, Amylalkohol, Benzol; beim Lösen in Alkohol bleibt ein Theil ungelöst zurück.

Selbst bei längerem Stehen tritt ein Ranzigwerden nicht ein. — Niedere Organismen sind in dem Lanolin nicht vorhanden und existenzfähig (FRÄNKEL). Eine Lanolinschicht schützt eine darunter befindliche Nähr-Gelatine vor der Zersetzung (GOTTSTEIN). —

Die medicinische Anwendung ist begründet durch die Fähigkeit des Lanolins, die Haut zu imprägniren und an den Schleimhäuten zu haften, ferner durch die Eigenschaft des Lanolins, reichlich Wasser aufzunehmen und nicht ranzig zu werden und ferner durch die aseptischen Eigenschaften desselben. LIEBREICH.

Lanthan.*) Ueber das Vorkommen des Lanthans in der Natur s. die Art. Cerium und Didym. Aus dem sogen. Schwerstein von Bastnäs (Cerit) hatte KLAPROTH im Jahre 1803 ein neues Metalloxyd isolirt, das er Ochroiterde nannte und das von HISINGER und BERZELIUS, die das Mineral gleichzeitig untersuchten, Cererde genannt wurde. Im J. 1839 wies MOSANDER (1) nach, dass dieses Oxyd ein Gemisch sei und neben Cererde noch das Oxyd eines andern Metalls enthalte, welches er Lanthan nannte von λανθάνειν, verborgen sein. Später, im J. 1842, entdeckte MOSANDER in derselben Erde noch das Didymoxyd, und neuerdings hat CLEVE in letzterem noch Samariumoxyd nachgewiesen (s. d. Art. Didym).

Das Lanthan begleitet fast regelmässig das Cer in den Cermineralien und findet sich neben diesem und Didym besonders in dem Cerit von Riddarhytta in Schweden. Dieses Mineral enthält nach RAMMELSBERG (2) in 100 Thln.:

Kieselerde	19·18
Ceroxyd	64·55
Lanthanoxyd und Didymoxyd	7·28
Eisenoxydul	1·54
Kalk	1·31
Wasser	5·71

*) 1) MOSANDER, POGG. Ann. 11, pag. 406. 2) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 107, pag. 631. 3) J. LAWRENCE SMITH, Sillim. Amer. Journ. (2) 18, pag. 378. 4) HILLEBRAND u. NORTON, POGG. Ann. 155, pag. 633; 156, pag. 466. 5) THALÉN, Kongl. Sved. Vetenskab. Akad. Förhandl. XII. No. 4 (1878). 6) MOSANDER, POGG. Ann. 56, pag. 503; Journ. prakt. Chem. 30, pag. 276. 7) MARIGNAC, Ann. 68, pag. 212 u. 258. 8) BRAUNER, Monatsh. Chem. 3, pag. 1 u. 486 (1882). 9) CLEVE, Bull. soc. chim. (2) 39, pag. 151; 43, pag. 56. 10) HILLEBRAND, POGG. Ann. 158, pag. 71. 11) HERRMANN, J. prakt. Chem. 82, pag. 385. 12) ERK, Zeitschr. Chem. (2) 7, pag. 100. 13) CLEVE, Bull. soc. chim. (2) 21, pag. 196, 246. 14) NILSON und PETTERSSON, Kongl. Sved. Vetensk. Förhandlingar 1880. No. 6, pag. 45. 15) NORDENSKJÖLD, J. prakt. Chem. 85, pag. 431. 16) THOMSEN, Ber. 6, pag. 31; Thermochemische Untersuchungen (Leipzig 1886) I, pag. 372. 17) BERINGER, Ann. 42, pag. 134. 18) W. FRENCH SMITH, Inaug.-Diss. Göttingen 1876; FRERICHS u. W. F. SMITH, Ann. 191, pag. 331. 19) FRERICHS, Ber. 7, pag. 798. 20) MARIGNAC, Arch. des scienc. phys. et nat. 46, pag. 193. 21) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 55, pag. 63. 22) HOLZMANN, J. prakt. Ch. 75, pag. 321. 23) TOPSOE, Kongl. Sved. Vetensk. Akad. Förhandl. II. No. 5. 24) THOMSEN, Ber. 11, pag. 1021. 25) NILSON, Acta Reg. Soc. Scient. Upsal. (3) 9, pag. 2. 26) AUER VON WELSBACH, Engl. Pat. 15286 vom J. 1886; BIEDERMANN's Techn. chem. Jahrb. 8, pag. 226 u. 9, pag. 239.

J. Lawrence Smith (3) hat das Lanthan in beträchtlicher Menge in einem Lanthanit genannten Mineral von Betlehem in Pennsylvanien gefunden. Dasselbe enthält 55·03§ Lanthan und Didymoxyd, 21·95§ Kohlensäure und 24·21§ Wasser, so dass ihm die Formel $La_2(CO_3)_3 + 9H_2O$ vorkommt. Alle Lanthan enthaltende Mineralien sind selten.

Lanthan in metallischem Zustande wurde 1875 durch Elektrolyse des geschmolzenen Lanthanchlorids von Hillebrand und Norton (4) dargestellt. Es ist ein weisses Metall von der Härte des Kalkspaths. Es ist hämmerbar, lässt sich aber nicht zu Draht ausziehen. Sein Vol.-Gew. beträgt 6·163. Es schmilzt bei derselben Temperatur wie das Cerium. An trockner Luft oxydirt es sich rasch, entzündet sich aber erst bei höherer Temperatur als das Cer. Im chemischen Verhalten zeigt es mit diesem Metall die grösste Aehnlichkeit.

Das von Thalén (5) untersuchte Spectrum zeigt eine grosse Anzahl von Linien. Die Wellenlängen der wichtigsten sind im Grün 5183, 4921, 4920, im Blau 4824, 4655, 4558, im Indigo 4522, 4330, 4268, im Violett 4238, 4296, 4086, 4077 Zehntel $\mu\mu$.

Das Atomgewicht des Lanthans wurde von Mosander (6) schon 1842 zu 139·2 bestimmt. Marignac (7) fand im J. 1873 durch Analyse des Sulfats 138·54 und 138·81, Cleve (1873) fand 139·14, Brauner (8) (1882) ermittelte dasselbe durch Synthese des Sulfats im Mittel zu 134·28, und Cleve (9) fand im J. 1883 als Mittel aus 12 Versuchen nach derselben Methode 138·22. Dieser Zahl entspricht die von Hillebrand (10) zu 0·04485 bestimmte specifische Wärme. Die Atomwärme ist dann 6·23.

Gewinnung des Lanthanoxyds. Schon beim Cer nnd Didym wurde auf die Abscheidung des Lanthans hingewiesen. Um die Trennung von den Oxyden dieser Metalle anszuführen, löst man dieselben in Salpetersäure, verdampft die Lösung zur Trockne und schmilzt den Rückstand bis rothe Dämpfe auftreten. Beim Behandeln derselben mit Wasser bleiben basische Cersalze zurück, Lanthan- und Didymnitrat gehen in Lösung. Man kann auf diese Weise jede Spur Cer abscheiden. Die Lösung der Nitrate wird mit Oxalsäure gefällt, wobei znerst das Didym ausgeschieden wird und die Oxalate werden geglüht. Die Trennung des Lanthans vom Didym kann auf dreierlei Weise ausgeführt werden.

Nach Mosander stellt man die Sulfate her und bringt sie in Lösung, indem man die wasserfreien, fein gepulverten Salze in kleinen Antheilen in 6 Thle. auf 0—3° abgekühltes Wasser wirft, wobei man unter beständigem Umrühren jedesmal die vollständige Lösung einer Portion abwartet. Man erwärmt die Lösung nun auf 40°. Wenn viel Lanthan zugegen ist, so erhält man eine reichliche Krystallisation von Lanthansulfat, die man unter Anwendnng des Saugapparats von der warmen Lösung abfiltrirt. Der grössere Theil Didym bleibt in der Lösnng, aus welcher dasselbe durch fractionirte Fällung mit Ammoniak abgeschieden werden kann. Das noch etwas Didym enthaltende Lanthansulfat kann durch mehrfache Wiederholung der beschriebenen Operation gereinigt werden. Vortheilhafter aber ist es, die Sulfatlösung mit Oxalsäure zu fällen, den Niederschlag zu glühen, in Salpetersäure zu lösen und die Lösnng mit Ammoniak fractionirt zu fällen. Letzteres führt man mit verdünnter Lösung und sehr schwachem Ammoniakwasser aus. Man fällt zunächst etwa ein Drittel der Oxyde. Der voluminöse Niederschlag enthält die grössere Menge des vorhandenen Didyms. Man fällt so lange, bis das Hydrat das Didymspectrum nicht mehr zeigt. Diese Methode giebt gute Resultate, wenn Lanthan in beträchtlicher Menge zugegen ist.

Ein von Marignac angegebenes Trennungsverfahren beruht auf der Krystallisation der Oxalate in Salpetersäure. Man versetzt die Lösung der Nitrate mit überschüssiger Salpetersäure und setzt in der Wärme Oxalsäurelösung zu. Der entstehende Niederschlag löst sich wieder auf. Wenn die Krystallisation des Oxalats beginnt, lässt man erkalten. Von der didymreichen Krystallisation giesst man die Lösung ab und wiederholt die Operation. Schliesslich erhält

man eine sehr saure Lanthanlösung, die mit Ammoniak gefällt wird. Das didymreiche Oxalat krystallisirt man aus Salpetersäure um, wodurch man dasselbe im Zustande der Reinheit erhält.

Wenn Yttererde zugegen ist, so bleibt diese beim Didym. Dies Trennungsverfahren ist besonders dann angezeigt, wenn viel Didymoxyd mit geringen Mengen Lanthanoxyd gemischt ist.

HERMANN (11), ERK (12), CLEVE (13) empfehlen die Trennung der Oxyde mit verdünntem Ammoniak.

Sauerstoff-, Schwefel- und Halogenverbindungen.

Lanthanoxyd, La_2O_3. Man erhält dasselbe durch Glühen des Hydrats, des Oxalats, überhaupt der Lanthansalze, welche eine flüchtige Säure enthalten. Es bildet ein weisses, amorphes, unschmelzbares Pulver, welches in Wasser wie Aetzkalk sich löscht und hydratisirt. Es löst sich mit Leichtigkeit in Säuren auf. Das Vol.-Gew. ist 6·48—6·53 [CLEVE, NILSON und PETTERSSON (14)]; die specifische Wärme beträgt 0·0749 (NILSON und PETERSSON).

NORDENSKJÖLD (15) hat durch Erhitzen von Lanthanoxyd mit Borax bei der Temperatur des Porcellanofens dasselbe in krystallisirter Form erhalten, welche dem hexagonalen System angehört. Die Dichtigkeit desselben ist 5·296; es hydratisirt sich nicht mehr in Berührung mit warmem Wasser; ist sehr löslich in Säuren.

Die Lanthanerde hat seit kurzem eine technische Anwendung im Beleuchtungswesen gefunden. AUER VON WALSBACH (26) benutzt dieselbe (ebenso wie einige andere seltene Erden, besonders Zircon- und Yttererde) zur Herstellung von Glühkörpern, welche in der Flamme des Bunsenbrenners ein blendendes Licht ausstrahlen. Es wird eine Kappe aus Baumwollstoff mit dem Oxyde oder Salzen, welche beim Glühen Oxyd liefern, imprägnirt und über der Brennermündung mittelst eines Platindrahts angebracht. Beim Glühen wird der Faserstoff sofort verascht, während die Erden die ursprüngliche Form beibehalten.

Lanthanhydroxyd, $La_2(OH)_6$. Es entsteht aus dem vorhergehenden durch Einwirkung des Wassers oder durch Fällung von Lanthansalzen mittelst Alkalis als gelatinöse Masse, welche Kohlensäure aus der Luft anzieht. Starke Base, welche die Ammoniaksalze beim Kochen zersetzt. Die Neutralisationswärme gegen Schwefelsäure beträgt 41·160 Cal., gegen Salzsäure 37·485 Cal. [THOMSEN (16)].

Ein Lanthansuperoxyd, welches wenig beständig ist, bildet sich nach MOSANDER durch Fällung der Lanthansalze mit Bariumsuperoxyd. Beim Glühen an der Luft nimmt Lanthanoxyd etwas Sauerstoff auf.

Lanthansulfid. Durch Glühen von Lanthanoxyd in Schwefelkohlenstoffdampf bildet sich eine gelbliche Masse, welche sich mit Wasser unter Schwefelwasserstoffentwicklung in Lanthanhydroxyd umsetzt (MOSANDER). Durch Einwirkung von 3 Thln. Natriumpolysulfid auf 1 Thl. Lanthanoxyd hat BERINGER (17) rothgelbe, mikrokrystallinische Krystalle erhalten, die nach W. F. SMITH (18) die Zusammensetzung La_2S_3 haben.

Lanthanchlorid, La_2Cl_6, bildet eine weisse Masse von krystallinischem Bruch, welche durch Glühen des mit Salmiak gemischten Verdampfungsrückstandes einer salzsauren Lanthanlösung entsteht. Durch langsame Verdampfung derselben erhält man grosse, monokline, farblose Prismen von der Zusammensetzung $La_2Cl_6 + 14H_2O$. Das Chlorid ist auch in Alkohol löslich.

Lanthanoxychlorid, $La_2O_2Cl_2$, entsteht durch Einwirkung von Chlor auf das trockne Oxyd bei 200°. Es bildet ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver [FRERICHS (19), CLEVE]. Beim Erhitzen des krystallisirten Chlorids entweicht Chlorwasserstoff, und beim Behandeln mit Wasser bleibt ein weisser, unlöslicher Rückstand, der nach HERRMANN (11) die Zusammensetzung $3La_2O_3 \cdot La_2Cl_6$ hat.

Digitized by Google

Das Lanthanchlorid bildet mit Chloriden schwerer Metalle Doppelverbindungen.

Lanthangoldchlorid oder Lanthanchloraurat bildet nach CLEVE grosse, orangefarbene, zerfliessliche Tafeln von der Zusammensetzung $La_2Cl_6 \cdot 2AuCl_3 + 20H_2O$. F. SMITH schreibt ihm die Formel $2La_2Cl_6 \cdot 3AuCl_3 + 21H_2O$ zu.

Lanthanbromid, $La_2Br_6 + 14H_2O$, bildet, durch Verdampfen der Lösung von Lanthanoxyd in Bromwasserstoffsäure dargestellt, farblose Krystalle, die in Wasser und Alkohol löslich sind. Durch Einwirkung von Bromdampf auf erhitztes Lanthanoxyd erhält man nach FR. SMITH ein Lanthanoxybromid, $La_2Br_2O_2$. Auch das Lanthanbromid bildet Doppelbromide.

Das Lanthangoldbromid, $La_2Br_6 \cdot 2AuBr_3 + 18H_2O$, bildet nach CLEVE dunkelbraune, tafelförmige Krystalle.

Lanthanfluorid, $La_2Fl_6 + H_2O$. Fluorwasserstoffsäure ruft in den Lösungen der Lanthansalze einen gelatinösen Niederschlag hervor, der nach dem Trocknen eine durchscheinende Masse bildet [CLEVE (9)].

Auch Fluorkieselwasserstoffsäure giebt mit Lanthansalzen einen Niederschlag von Lanthanfluorid [MARIGNAC (20)].

Kohlenstoff-Lanthan bildet sich nach DELAFONTAINE, wenn oxalsaures oder ameisensaures Lanthan bei Luftabschluss geglüht wird. Dasselbe ist der entsprechenden Cerverbindung ähnlich, wird aber von Säuren leichter zersetzt als diese.

Sauerstoffhaltige Salze.

Lanthanhypochlorit, $La_2(OCl)_6$, bildet sich nach F. W. SMITH in Form von Krystallen durch Einwirkung von Chlor auf in Wasser suspendirtes Lanthanhydroxyd.

Lanthanchlorat und Lanthanperchlorat, $La_2(ClO_4)_6 + 18H_2O$, werden durch Wechselzersetzung der betreffenden Bariumsalze mit Lanthansalzen erhalten und bilden nach CLEVE zerfliessliche Nadeln.

Lanthanbromat, $La_2(BrO_3)_6 + 18H_2O$, hexagonale Prismen, isomorph mit dem entsprechenden Didymsalz [MARIGNAC, RAMMELSBERG (21)].

Lanthanjodat, $La_2(JO_3)_6 + 6H_2O$, fällt auf Zusatz von Jodsäure zu Lanthansulfatlösung als weisser Niederschlag, der in heissem Wasser löslich ist (HOLZMANN).

Lanthanperjodat, $La_2(JO_4)_6 + 4H_2O$. Ueberjodsäure bringt in einer Lösung von essigsaurem Lanthan, nicht aber von salpetersaurem Lanthan, einen weissen, voluminösen Niederschlag hervor, der beim Erhitzen dichter und krystallinisch wird (CLEVE).

Lanthannitrat, $La_2(NO_3)_6 + 12H_2O$, krystallisirt durch Verdunsten der wässrigen Lösung über Schwefelsäure in grossen, farblosen, triklinen Prismen. Es ist leicht löslich in Wasser, sowie in Alkohol. Beim Verdampfen der Lösung hinterbleibt ein weisser, amorpher Rückstand, der leicht schmilzt. Beim Erkalten erhält man eine glasartige Masse, die zerspringt und zu einem weissen Pulver zerfällt (MOSANDER).

Ammonium-Lanthannitrat, $La_2(NO_3)_6 4NH_4NO_3 + 8H_2O$, bildet farblose, monokline Krystalle (MARIGNAC).

Lanthansulfit, $La_2(SO_3)_3 + 4H_2O$. Wässrige schweflige Säure löst leicht Lanthanhydroxyd auf. Beim Erhitzen der farblosen Lösung scheidet sich ein voluminöser weisser Niederschlag von Sulfit aus (CLEVE).

Lanthansulfat, $La_2(SO_4)_3$. Das wasserfreie Salz erhält man durch Erhitzen der gewässerten Sulfate auf Rothgluth. Weisses, erdiges Pulver, welches

beim Erhitzen auf Weissgluth in Oxyd übergeht. Das Vol.-Gew. beträgt 3·6 (PETTERSSON), die specifische Wärme 0·1182 [NILSSON und PETTERSSON (14). Das wasserfreie Sulfat löst sich leicht, wenn es in kleine Portionen in Wasser von 0° unter Umrühren gebracht wird. Nach MOSANDER erfordert 1 Thl. Salz zur Lösung 6 Thle. Wasser von 2—3°, 42·5 Thle. Wasser von 23·5 und 115 Thle. von 100°. Beim Erwärmen der bei 0° gesättigten Lösung gesteht dieselbe zu einem dicken Brei von Krystallnadeln.

Wasserhaltiges Lanthansulfat, $La_2(SO_4)_3 + 9H_2O$, entsteht in eben angegebener Weise. Durch langsame Verdunstung einer freie Schwefelsäure enthaltenden Lösung erhält man glänzende, hexagonale Prismen, die isomorph mit dem Ceriumsulfat sind [TOPSOE (23)].

Das Vol.-Gew. ist 2·827—2·893 (TOPSOE, PETTERSSON); die spec. Wärme 0·2083 (NILSON und PETTERSSON). Die Lösungswärme beim Lösen in Wasser beträgt nach THOMSON (24) 2·250 cal.

W. F. SMITH (18) hat schöne Krystalle eines Sulfates mit $6H_2O$ erhalten durch Verdampfen einer gesättigten Lanthansulfatlösung, die das gleiche Gewicht Schwefelsäure enthält, auf dem Wasserbade.

Das Lanthansulfat bildet mit den Sulfaten der Alkalien Doppelsalze.

Mit Kaliumsulfat entstehen mehrere Doppelsalze, welche weiss, mikrokrystallinisch, wenig löslich in Wasser und unlöslich in gesättigter Kaliumsulfatlösung sind. Durch Vermischen von Kaliumsulfat mit überschüssigem Lanthansulfat fällt $La_2(SO_4)_3 \cdot 3K_2SO_4$; wenn das Kaliumsulfat im Ueberschuss ist, so entsteht das Salz, $La_2(SO_4)_3 \cdot 4K_2SO_4$ [CLEVE (9)].

Lanthanammoniumsulfat, durch Verdampfung des Lösungsgemisches der Salze erhalten, bildet glänzende gestreifte Prismen, die in Wasser mässig löslich sind und die Zusammensetzung $La_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 + 8H_2O$ haben.

Lanthanhyposulfat, unterschwefelsaures Lanthan, $La_2(S_2O_6)_3 + 16$ oder $24H_2O$, wird durch doppelte Zersetzung des Lanthansulfats und Bariumhyposulfats dargestellt. Bei der Verdampfung der Lösung scheidet das Salz sich in strahligen Massen mit 16 Mol. Krystallwasser aus, durch Umkrystallisiren in grossen, hexagonalen Prismen mit $24H_2O$ (CLEVE).

Lanthanselenit, $La_2(SeO_3)_3 + 12H_2O$, scheidet sich nach NILSON (25) auf Zusatz eines grossen Ueberschusses von Natriumselenit zu Lanthansulfat als weisses, amorphes Pulver aus.

Ferner hat NILSON ein basisches Salz, $3La_2O_3 \cdot SeO_2 + 28H_2O$ erhalten. Dies giebt bei Behandlung mit seleniger Säure tetragonale Täfelchen des sauren Salzes $La_2O_3 \cdot 5SeO_2 + 6H_2O$. CLEVE hat das saure Salz $La_2O_3 \cdot 6SeO_2 + 5H_2O$ durch Zusatz von Alkohol zu einer mit seleniger Säure vermischten Lösung von Lanthanchlorid erhalten, NILSON dasselbe Salz durch Einwirkung von seleniger Säure auf Lanthanhydroxyd. Weisses krystallinisches Pulver.

Lanthanseleniat, $La_2(SeO_4)_3 + 6H_2O$, scheidet sich beim Verdampfen der Lösung von Lanthanhydroxyd in Selensäure in farblosen glänzenden Prismen aus, welche sehr löslich in Wasser sind (CLEVE). Durch langsames Verdunsten der Lösung bilden sich Aggregate feiner Nadeln, welche 9 oder $10H_2O$ enthalten.

Lanthankaliumseleniat, $La_2(SeO_4)_3 \cdot K_2SeO_4 + 9H_2O$, durch Verdunstung des Lösungsgemisches der einfachen Salze erhalten, bildet farblose, leicht lösliche Prismen.

Lanthanammoniumseleniat, $La_2(SeO_4)_3 \cdot (NH_4)SeO_4 + 9H_2O$, gleicht dem vorigen Salz.

Lanthanchromat, $La_2(CrO_4)_3 + 8H_2O$, entsteht durch Fällung eines Lanthansalzes mit neutralem Kaliumchromat in Form citrongelber Prismen. Das Salz verliert bei 100° 5 Mol. Wasser. Mit überschüssigem Kaliumchromat entsteht ein amorpher, gelber Niederschlag, wahrscheinlich ein Doppelsalz, $La_2(CrO_4)_3 \cdot K_2CrO_4$. Beim Auswaschen zersetzt sich das Salz und

Digitized by Google

giebt basische Salze. Mit einem grossen Ueberschuss von Kaliumchromat scheint sich das Salz $La_2(CrO_4)_3 \cdot 4K_2CrO_4$ zu bilden.

Lanthanphosphit. Nach F. SMITH giebt phosphorigsaures Natrium mit Lanthansalzlösungen einen Niederschlag von der Formel $La_2(PHO_3)_3$.

Lanthanorthophosphat. Freie Phosphorsäure giebt mit essigsaurem Lanthan, Dinatriumphosphat mit Lanthansalzlösungen weisse Niederschläge, die sich nicht filtriren lassen (CLEVE). Nach HERMANN entsteht das neutrale Salz $La_2(PO_4)_2$ durch Fällen einer heissen Lösung von Lanthansulfat mit freier Phosphorsäure, nach SMITH durch Fällen mit Trinatriumphosphat. Letzterer hat durch Fällung mit Dinatriumphosphat das saure Salz, $La_2(PHO_4)_3$ erhalten.

Lanthanpyrophosphat. Das neutrale Salz, $La_4(P_2O_7)_3 + 8H_2O$, entsteht auf Zusatz von Natriumpyrophosphat zu überschüssigem Lanthansulfat als amorphe, weisse Masse (CLEVE).

Das saure Salz, $La_2(HP_2O_7)_3 + 6H_2O$, fällt auf Zusatz einer angesäuerten Lösung von Lanthanchlorid zu einer Lösung von Natriumpyrophosphat. Der Niederschlag löst sich im Ueberschuss des Natriumphosphats; nach einiger Zeit scheiden sich aus der Lösung farblose, mikroskopische Nadeln ab (CLEVE). SMITH erhielt durch Fällung von Lanthansulfat mit Natriumpyrophosphat das saure Salz $La_2(H_2P_2O_7)_3$.

Lanthanmetaphosphat, $La_2(PO_3)_3$, entsteht durch Wechselzersetzung von metaphosphorsaurem Natrium und Lanthansulfat.

Lanthanarsenit, $La_2(HAsO_3)_3$, entsteht nach SMITH durch Einwirkung von arseniger Säure auf Lanthanhydroxyd, was CLEVE nicht bestätigen kann.

Lanthanarseniat, $La_2(HAsO_4)_3$, wird als gelatinöser Niederschlag mittelst Dinatriumarseniats aus Lanthansulfatlösung gefällt (SMITH).

Lanthanborat hat NORDENSKJÖLD durch Schmelzen von Lanthanoxyd mit Borax im Porcellanofen, neben krystallisirtem Oxyd, in Form gestreifter Prismen erhalten, die wahrscheinlich die Zusammensetzung $2La_2O_3 \cdot B_2O_3$ haben.

Nach F. SMITH giebt Borax mit Lanthansalzen einen weissen Niederschlag von der Zusammensetzung $La_2O_3 \cdot 6BO_2$. CLEVE hat auf diese Weise einen Niederschlag erhalten, der sich beim Auswaschen zersetzt und beim Trocknen Kohlensäure anzieht.

Lanthansilicat kommt immer in den natürlichen Cersilicaten vor.

Lanthancarbonat kommt als Mineral Lanthanit vor, welches kleine hexagonale Tafeln vom spec. Gew. 2·605—2·843 und der Härte 2·5—3 bildet. Die Farbe ist weiss, gelblich, grau oder röthlich. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $La_2(CO_3)_3 + 8H_2O$. Mit Cer und Didym kommt das Carbonat in den Mineralien Hamartit und Parisit vor.

Durch Fällung von Lanthansalzen mit Soda erhält man einen amorphen, weissen Niederschlag, der nach raschem Trocknen bei 100° die Zusammensetzung $La_2(CO_3)_3 + H_2O$ zeigt; bei langsamem Trocknen verwandelt er sich in kleine glänzende Schuppen von der Formel $La_2(CO_3)_3 + 3H_2O$ (HERMANN). Dasselbe Salz erhält man durch Einleiten von Kohlensäure in Wasser, welches Lanthanhydroxyd suspendirt enthält (CLEVE).

Reactionen der Lanthansalze.

Die Lanthansalze sind farblos. Die löslichen Salze haben einen adstringirenden Geschmack. Die Lösung bringt kein Absorptionsspectrum hervor.

Die fixen Alkalien, Ammoniak, Schwefelammonium und Cyankalium erzeugen in Lanthansalzlösungen gelatinöse Niederschläge, die im Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich sind. Dieselben bestehen aus dem Hydrat oder aus basischen Salzen.

Alkalicarbonat fällt unlösliches Lanthancarbonat.

Bariumcarbonat fällt die Lanthansalze schon in der Kälte, leichter beim Erwärmen.

Oxalsäure verursacht einen weissen, anfangs käsigen, dann krystallinischen Niederschlag, der sich in Säuren leichter auflöst als die Oxalate der verwandten Metalle.

Natriumthiosulfat fällt die Lanthansalze nicht. Vor dem Löthrohre erhält man mit Borax oder Phosphorsalz farblose Perlen.

Digitized by Google

Quantitative Bestimmung des Lanthans.

Man bestimmt das Lanthan in Form des Oxyds oder des wasserfreien Sulfats. Jenes erhält man durch Erhitzen des Hydrats oder des Oxalats, welch letzteres der Weissgluth ausgesetzt werden muss, damit die Kohlensäure vollständig entfernt wird. Das Sulfat kann auf Rothgluth erhitzt werden, ohne eine Veränderung zu erfahren.

Wenn man das Lanthan als Oxalat fällen will, so muss man möglichst concentrirte und neutrale Lösungen anwenden.

Beim Fällen mit Ammoniak besteht der Niederschlag aus basischen Salzen. Man muss denselben deshalb in Salpetersäure lösen und wiederum ausfällen. Beim Auswaschen der basischen Salze kommt es vor, dass das Hydrat Kohlensäure aus der Luft anzieht, wodurch dann neutrale Salze entstehen, die in Lösung gehen. Um dies zu vermeiden, wäscht man mit ammoniakalischem Wasser und so schnell wie möglich aus.

Die Trennung des Lanthans vom Cerium und Didym s. d. Art. Cerium; Bd. II, pag. 513. Rud. Biedermann.

Legirungen.*) 1. Allgemeines (1).

Durch einfaches Zusammenschmelzen kann man viele Metalle in jedem Verhältnisse mit einander mischen, und nach dem Erkalten erweist sich eine solche Mischung oft als homogene Masse, deren Bestandtheile auf mechanischem Wege nicht von einander getrennt, sondern nur durch chemische Verfahren nachgewiesen werden können. Eine solche Vereinigung zweier oder mehrerer Metalle nennt man eine Legirung. Es fragt sich, welcher Art diese Metallvereinigung sei. Mit einem einfachen mechanischen Gemisch hat man es, der eben gegebenen Begriffsbestimmung gemäss, nicht zu thun. Es bleibt also

---

*) 1) Ausführliche Mittheilungen über Legirungen findet man in: Karmarsch's Handbuch der mechanischen Technologie; 5. Aufl., herausgeg. von E. Hartig. I. Bd. Hannover 1875. — Ledebur, Die Metallverarbeitung auf chemisch-physikalischem Wege. Braunschweig 1882. — Muspratt's Chemie, Bd. IV. — Thurston, Report on a preliminary investigation of the properties of the Copper-Tin Alloys. Washington 1879. — Fremy, Encyclopédie chimique; Rousseau, Propriétés générales des metaux et des sels, Paris 1885. 2) Hagemann, Studien über das Molekularvolumen einiger Körper. Berlin 1887. 3) Rudberg, Pogg. Ann. 18, pag. 21. (1831). 4) Ledebur, Die Metallverarbeitung etc., pag. 4. 5) Rammelsberg, Pogg. Ann. 120, pag. 54. 6) Calvert u. Johnson, Philos. Magaz. 10, pag. 240; Compt. rend. 41, pag. 529; Dingl. 138, pag. 282. 7) Riche, Compt. rend. 55, pag. 143; Dingl. 170, pag. 113. 8) Riche, Compt. rend. 67, pag. 1138; 69, pag. 343; Ann. chim. phys. (4) 30. 9) Calvert und Johnson, Philos. Magaz. (4) 17, pag. 114; Pogg. Ann. 118, pag. 575. 10) Thurston, Transact. of the Am. Soc. of Civ. Engineers 10, pag. 1 (1881). 11) Mallet, Phil. Magaz. (1) 21, pag. 66; Dingl. 85, pag. 378. 12) H. Ste. Claire-Deville, Compt. rend. 64, pag. 1097. 13) Levol, Ann. chim. phys. (3) 36, pag. 196; 39, pag. 163. 14) Matthiessen, Pogg. Ann 130, pag. 50. 15) Calvert u. Lowe, Chem. News. 3, pag. 315, 357, 371 (1861). 16) Fizeau, Compt. rend. 68, pag. 1125. 17) Regnault, Ann. chim. phys. (2) 73, pag. 5. 18) Calvert und Johnson, Philos. Magaz. (4) 16, pag. 381; Dingl. 152, pag. 125; 153, pag. 285. 19) G. Wiedemann, Pogg. Ann. 108, pag. 393. 20) Matthiessen, Proc. Roy. soc. 10, pag. 205; Pogg. Ann. 110, pag. 190. 21) Calvert u. Johnson, Journ. chem. soc. 19, pag. 434. 22) Knapp, Dingl. 220, pag. 446. 23) Weber, Dingl. 232, pag. 153. 24) Kraut u. Popp, Lieb. Ann. 159, pag. 188. 25) Damour, Ann. des mines (3) 15, pag. 49. 26) Joule, Journ. chem. soc. (2) 1, pag. 378. 27) Moissan, Compt. rend. 88, pag. 180. 28) Wanklyn u. Carius, Ann. 120, pag. 69. 29) Troost u. Hautefeuille, Compt. rend. 78, pag. 686; Pogg. Ann. 153, pag. 144. 30) Troost u. Hautefeuille, Ann. chim. phys. (5) 2, pag. 273.

Digitized by Google

zu untersuchen, ob diese Vereinigung durch den physikalischen Process der Lösung eines Metalles in dem anderen oder durch eine chemische Verbindung bewirkt wird, oder ob beide Erscheinungen dabei auftreten. Mehrere Thatsachen weisen darauf hin, dass wahre chemische Verbindungen bei dem Legirungsvorgang gebildet werden, vor allem die dabei auftretende Wärmeentwickelung. Wenn man die Bestandtheile des Messings, Zink und Kupfer, in geschmolzenem Zustande rasch mit einander vermischt, so wird so viel Wärme frei, dass die Masse oft aus dem Tiegel geschleudert wird, indem ein grosser Theil des Zinks verdampft. Aehnliche Temperaturerhöhungen treten bei der Vereinigung von Aluminium oder Zinn mit Kupfer, Gold oder Silber, von Blei und Wismut, von den Alkalimetallen und Quecksilber auf. Ferner können viele Legirungen in krystallisirtem Zustande erhalten werden. Ihr Volumgewicht ist in der Regel nicht gleich dem Mittel aus den Volumgewichten der Componenten. Auch in Bezug auf andere physikalische und chemische Eigenschaften, wie Farbe, Härte, Dehnbarkeit, Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität, Schmelzbarkeit, Widerstandsfähigkeit gegen Säuren, zeigen sich meistens erhebliche Abweichungen von den zusammensetzenden Metallen.

Aehnliche Aenderungen in den Eigenschaften treten allerdings auch bei gewöhnlichen Lösungen von Salzen oder Schwefelsäure oder Alkohol u. s. w. in Wasser auf. Während z. B. der Schmelzpunkt des Chlornatriums bei etwa 600, der des Eises bei 0° liegt, erstarren Chlornatriumlösungen bei Temperaturen unter 0°. Allein die thermischen und molecularvolumischen Erscheinungen weisen darauf hin, dass auch bei solchen Lösungen chemische Verbindungen entstehen (2).

Dennoch können wir die Legirungen nicht immer als chemische Verbindungen ansehen, nur selten entspricht die Zusammensetzung derselben, selbst der krystallisirten, bestimmten Atomverhältnissen. Meistens ist ein Ueberschuss des einen oder anderen Componenten vorhanden. Man wird somit darauf geführt, die Legirungen als Lösungen eines Metalles in einem anderen oder als Lösungen einer oder mehrerer Metallverbindungen in einem Metalle anzusehen. Schon Rudberg (3) hat die Existenz mehrerer Verbindungen in einer Legirung festgestellt. Er schmolz Blei und Zinn in verschiedenen Verhältnissen mit einander und beobachtete an einem in die geschmolzene Masse getauchten Thermometer den Gang der Erkaltung. Bei einem gewissen Punkte blieb das Thermometer einige Zeit lang constant, ohne dass irgend ein Theil der Masse in den festen Zustand überging. Es muss dann offenbar die Bildung einer weniger leicht schmelzbaren Verbindung eintreten, deren Bildungswärme sich der geschmolzenen Masse mittheilt. Nach einiger Zeit sank die Temperatur wieder, bis beim Festwerden der Masse die Thermometeranzeige wieder stationär wurde. Welches auch die Mischungsverhältnisse von Zinn und Blei sein mochten, die Temperatur des zweiten Fixpunktes war immer 187°, und die Zusammensetzung der fest gewordenen Legirung entsprach immer der Formel $PbSn_3$.

Ebenso wie flüssige Körper sich theils in jedem Verhältnisse in einander lösen, wie z. B. Wasser und Alkohol, theils in beschränktem Maasse, wie Wasser und Aether, theils garnicht in einander löslich sind, wie Wasser und fette Oele, so findet man auch bei der Mischung geschmolzener Metalle, dass einige sich in jedem Verhältnisse, andere in beschränktem Maasse, andere garnicht mit einander legiren. Chemisch ähnliche Metalle lassen sich gewöhnlich leichter mit einander legiren, als solche, die starke Unterschiede im chemischen Verhalten

Digitized by Google

zeigen. Ein bestimmtes Gesetz lässt sich indessen hierüber nicht feststellen. LEDEBUR (4) macht folgende Angaben in Bezug auf die Legirungsfähigkeit der Metalle.

Eisen legirt sich leicht und in allen Verhältnissen mit Mangan, Chrom, Wolfram, Molybdän, Nickel, Kobalt, Gold, Platin, Aluminium, Antimon, Arsen; nicht ganz so leicht mit Kupfer, obschon kleinere Mengen Kupfer sehr leicht vom Eisen und kleinere Mengen Eisen vom Kupfer aufgenommen werden; in beschränktem Maasse mit Wismuth, Zinn, Zink; fast gar nicht mit Blei, Silber, Quecksilber.

Kupfer legirt sich leicht mit den meisten Metallen, insbesondere mit Gold, Zink, Zinn, Nickel, Antimon, Aluminium u. a., nur theilweise oder doch schwieriger mit Blei und Eisen.

Gold legirt sich leicht mit den meisten Metallen. Wichtig sind die Legirungen mit Silber und Kupfer.

Silber verhält sich ähnlich wie Gold. Schwieriger legirt es sich mit Eisen. Leicht legirbar ist das Silber auch mit Blei, noch leichter mit Zink. Da aber Zink und Blei nicht legirbar sind, so scheidet sich aus silberhaltigem Blei auf Zusatz von Zink das Silber in Legirung mit dem Zink aus. (Entsilberungsverfahren durch Zink.)

Zinn legirt sich leicht mit Blei, Antimon, Zink, Wismuth, Kupfer, Gold u. a.

Zink legirt sich in allen Gewichtsverhältnissen mit Kupfer, Zinn, Gold, Silber, Nickel, Antimon; in sehr beschränktem Maasse mit Eisen (aus Zink, welches in eisernen Gefässen geschmolzen wird, scheidet sich eine strengflüssigere, grob krystallinische Eisenzinklegirung mit etwa 3% Eisen aus); fast gar nicht mit Wismuth und ebenso wenig mit Blei. (Zink löst höchstens 1·6% Blei und Blei höchstens 1·6% Zink.)

Blei legirt sich leicht mit Zinn, Antimon, Wismuth, Silber, Gold; fast garnicht mit Zink; wenig mit Eisen (beim Mischen beider Metalle sinkt das Blei unter, und das Eisen bleibt fast bleifrei; dagegen fand man in Eisenhochöfen theils würfelförmige, theils nadelförmige Krystalle, welche nach SONNENSCHEIN 88·76% Blei und 11·14% Eisen enthielten und vermuthlich durch Einwirkung von gasförmigem Blei auf reducirtes Eisen entstanden waren).

Nickel legirt sich vollständig mit Kupfer, Eisen, Mangan, Zink, Zinn, Silber, Kobalt, vermuthlich auch mit Gold; unvollständig oder garnicht mit Blei.

Kobalt verhält sich ähnlich wie Nickel.

Aluminium legirt sich vollständig mit Kupfer, Silber, Gold, Eisen und mehreren anderen Metallen, häufig unter lebhafter Licht- und Wärmeentwickelung.

Wismuth legirt sich leicht und vollständig mit Zinn, Blei, Silber, Gold, Kupfer u. a.; unvollständig mit Zink.

Antimon legirt sich vollständig mit Blei, Zinn, Zink, Eisen und Kupfer.

Cadmium legirt sich leicht und vollständig mit vielen Metallen, insbesondere mit Zinn, Blei, Wismuth, Gold, Silber, Kupfer, Zink.

Platin geht mit fast allen Metallen Legirungen ein. Eine Folge davon ist das Schmelzen der Platintiegel, wenn sie mit einem Körnchen eines anderen Metalles zusammenkommen.

Quecksilber legirt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Zinn, Blei, Wismuth, Gold, Aluminium, Antimon, Zink zu quecksilberreicheren Legirungen, vollständig, d. h. in allen Gewichtsverhältnissen bei Erhöhung der Temperatur. Schwieriger legirbar ist das Kupfer mit Quecksilber; garnicht oder nur in sehr beschränktem Maasse Eisen, Kobalt, Nickel.

Digitized by Google

Krystallisation.

Sehr viele Legirungen lassen sich in krystallisirtem Zustande erhalten. Die Krystallform gehört in der Regel dem System an, in welchem die Componenten oder einer derselben krystallisiren.

Kupferzinnlegirungen krystallisiren meistens im hexagonalen System. RAMMELSBERG (5) hat zwei krystallisirte Legirungen beschrieben, von denen die eine Cu_4Sn_7 dem hexagonalen System angehört, die andere $CuSn_5$ in quadratischen Prismen krystallisirt.

Kupferzinklegirungen (Messing) krystallisiren gewöhnlich in Würfeln und Oktaëdern des regulären Systems, obgleich das Zink dem hexagonalen System angehört. G. ROSE hat daraus auf Dimorphismus des Zinks geschlossen. Auch RAMMELSBERG hat diese Ansicht geäussert, um zu erklären, dass die Legirungen, die nach ihm Gemische isomorpher Metalle sind, in ihrer Zusammensetzung variiren können, ohne dass ihre Krystallform sich ändert. Allein diese Hypothese ist nicht annehmbar, da man viele Metalle als dimorph oder polymorph ansehen müsste, für welche niemals ein Fall des Dimorphismus beobachtet worden ist. Eine Kupferzinklegirung, welche in Prismen von mehreren Centimeter Länge krystallirt, entspricht nach CALVERT und JOHNSON (6) der Zusammensetzung CuZn (50·7 Zink, 49·3 Kupfer).

Antimonzinklegirungen mit 20 bis 70% Zink bilden Prismen und Oktaeder des rhombischen Systems.

Eisenmanganlegirungen, besonders solche mit 30 bis 60% Mangan, bilden schön ausgebildete rhombische Prismen.

Die Platinmetalle bilden mit Zinn Legirungen, welche in schönen Würfeln oder Rhomboëdern, deren Winkel nahezu 90° betragen, krystallisiren (ST. CLAIRE-DEVILLE und DEBRAY).

In der Praxis sucht man die Bildung krystallisirter Legirungen zu vermeiden, weil dadurch Festigkeit, Dehnbarkeit u. s. w. herabgemindert werden.

Dichtigkeit.

Wenn die Legirungen nur Gemische wären, so müsste ihr specifisches Gewicht der Formel entsprechen $\Delta = \frac{(P+p)D \cdot d}{Pd + pD}$, wo P und p die Gewichte der Legirungsmetalle, D und d die betreffenden specifischen Gewichte bedeuten. Dies ist fast niemals der Fall. Wenn die Vereinigung der beiden Metalle ohne beträchtliche Wärmeentwickelung stattfindet, so zeigt die Legirung im Allgemeinen eine geringere Dichtigkeit als die berechnete; wird aber viel Wärme entwickelt so tritt eine Zunahme des specifischen Gewichtes ein, d. h. es findet eine Contraction statt.

Aus Versuchen von THURSTON (7) sowie von RICHE (2) geht hervor, dass Kupferzinnlegirungen (Bronzen) mit kleinen Mengen Zinn specifisch leichter als Kupfer sind, dass aber bei einem Zinngehalt von über 10% zunächst die Dichtigkeitsabnahme geringer ist als die Berechnung ergiebt, worauf von der Legirung mit 20% Sn ab Verdichtung eintritt, die bei der Zusammensetzung $CuSn_3$ (38·3% Sn) ihr Maximum erreicht und sodann sich wieder dem berechneten specifischen Gewicht nähert.

Durch Ablöschen der rothglühenden Bronzen nimmt das Vol.-Gew. derselben ab, durch wiederholtes Ausglühen steigt es wieder, aber in geringerem Maasse. Bei zinnarmen Legirungen mit weniger als 12% Zinn, tritt durch

Digitized by Google

wiederholtes Ablöschen und Ausglühen eine Verringerung des Vol.-Gew. ein. Durch mechanische Einwirkungen, wie Hämmern, Walzen, wird das Vol.-Gew. der Kupferlegirungen erhöht. Die Dichtigkeit der Aluminiumbronzen wird weder durch Ablöschen und Ausglühen, noch durch mechanische Bearbeitung geändert (Riche).

Nach Ledebur kann man in Bezug auf ihr specifisches Gewicht die daraufhin untersuchten Legirungen in drei Gruppen ordnen:

1. Legirungen, welche deutliche Verdichtung zeigen: Kupferzinn, Kupferzink mit 35—80% Zink, Silbergold, Bleigold, Bleisilber mit mehr als 30% Silber, Zinnwismuth, Zinnsilber, Zinngold mit mehr als 75% Gold, Cadmiumwismuth mit mehr als 10% Cadmium, Wismuthsilber mit mehr als 10% Silber, Wismuthblei, Wismuthgold, Zinnquecksilber, Bleiquecksilber mit mehr als 40% Quecksilber.

2. Legirungen, welche deutliche Ausdehnung zeigen: Kupfersilber, Bleisilber mit mehr als 70% Blei, Antimonzinn, Antimonblei, Zinncadmium mit mehr als 75% Zinn, Zinnblei, Zinngold mit mehr als 25% Zinn, Cadmiumblei.

3. Legirungen, welche weder deutliche Verdichtung noch Ausdehnung zeigen: Kupfergold, Antimonwismuth, Zinncadmium mit weniger als 75% Zinn.

Farbe.

Die meisten Metalle sind weiss bis grau, Kupfer ist roth, Gold ist gelb. Die Legirungen zweier oder mehrerer weisser oder grauer Metalle sind ebenfalls weiss bis grau. Das rothe Kupfer giebt dagegen mit weissen Metallen röthlichweisse, röthlichgelbe, reingelbe, graue oder weisse Legirungen. Gold giebt mit weissen Metallen hellgelbe, grünliche oder weisse Legirungen.

Die färbende Kraft verschiedener Metalle ist verschieden. Die lebhafte Farbe des Kupfers wird durch einen Zinngehalt von 30% völlig verdeckt, indem eine weisse Legirung entsteht; 30% Zink dagegen bringen eine rein gelbe Farbe hervor, und erst bei 60% Zink verschwindet der lebhafte Farbenton und macht einem grauweissen Platz. Während Kupferlegirungen mit 25—35% Zink messinggelb sind, verursacht ein höherer Zinkgehalt (bis 50%) eine tiefere, goldgelbe Färbung, und erst von 60% Zink an werden die Legirungen weiss, bezw. grau. Noch wärmere gelbe Farbentöne zeigen Kupferlegirungen mit 20—30% eines Gemisches von Zink und Zinn. Aluminium verändert die Farbe des Kupfers leicht; die goldgelben Aluminiumbronzen enthalten höchstens 10% Aluminium. Auch Nickel wirkt stark färbend, wie die Nickelmünzen zeigen, welche bei 25% Nickel völlig die Farbe der letzteren zeigen, während die rothe Kupferfarbe gänzlich verschwunden ist.

Gold besitzt geringe Färbekraft. Goldsilberlegirungen mit 64% Gold zeigen eine grünlichgelbe, mit 30% Gold eine rein silberweisse Farbe. Eine Gold-Kupferlegirung mit 75% Kupfer zeigt eine rein kupferrothe Färbung; bei der Silberlegirung mit 75% Kupfer ist der Einfluss des Silbers auf die Farbe deutlich erkennbar.

Härte und Dehnbarkeit.

Die Legirungen sind in der Regel härter als die zusammensetzenden Einzelmetalle. Das verhältnissmässig weiche Zinn bedingt in den Kupferzinnlegirungen ausserordentlich hohe Härtegrade. Nach Riche (8) steigt die Härte derselben vom reinen Zinn ab mit zunehmendem Kupfergehalt, bis das Atomverhältniss CuSn (35% Cu) beträgt. Bei Zunahme des Kupfergehaltes bis zur Formel Cu_3Sn (80% Cu) sind die Legirungen ausserordentlich spröde. Bei weiterer Zunahme des Kupfers verringert sich der Härtegrad wieder.

Digitized by Google

Die Härte des Messings nimmt stetig zu von der Legirung mit 90 % Kupfer bis zu der, welcher der Formel CuZn (49·5 % Cu) entspricht. Legirungen mit grösserem Zinkgehalt, wie diejenigen von der Zusammensetzung Zn_3Cu_2 und Zn_2Cu sind äusserst spröde und brüchig (RICHE).

Nach CALVERT und JOHNSON (9) ist die Härte tertiärer Legirungen aus Kupfer, Zinn und Zink geringer als diejenige der Kupfer-Zinnlegirungen mit gleichem Zinngehalt.

Die Aluminiumbronze mit 10 % Aluminium ist noch härter als die Kupfer-Zinnlegirung mit gleichem Zinngehalt.

Die Härte des Goldes und des Silbers wird durch Legirung der Metalle mit Kupfer erheblich erhöht. Die Härte von Blei-Antimonlegirungen kann das 12fache der Härte des reinen Bleis erreichen.

Was die Dehnbarkeit und Hämmerbarkeit der Legirungen anbetrifft, so ist der Grad dieser Eigenschaften in der Regel geringer als bei den Einzelmetallen. Ein Bleigehalt von nur 0·4 % beeinträchtigt die Dehnbarkeit des Kupfers bei allen Temperaturen erheblich. Noch stärker wirkt Wismuth, 0·1 % genügt, die Dehnbarkeit des Kupfers fast völlig zu vernichten. Die ausserordentlich grosse Dehnbarkeit des Goldes wird schon durch 0·05 % Wismuth vernichtet.

Festigkeit.

Auch in Bezug auf die Festigkeit ist eine Abhängigkeit der Legirung von den zusammensetzenden Metallen nicht festzustellen. Dieselbe ist bald geringer, bald grösser als die Festigkeit der einzelnen Metalle. Besonders genau sind die Kupferzinnlegirungen (Geschützbronzen) auf ihre Festigkeit hin geprüft worden [THURSTON (10)]. Die Festigkeit des Kupfers wird durch Zusatz des an sich wenig festen Zinns erheblich gesteigert. Die absolute Festigkeit (Widerstand) sowie der relative Widerstand gegen Zerbrechen beim Biegen erreichen ein Maximum bei einem Zinngehalt von 17·5 %; die rückwirkende Festigkeit (Widerstand gegen Zerdrücken) bei etwa 30 % Zinn.

Auch die Kuplerzinklegirungen [MALLET (19)], ferner diejenigen des Kupfers mit Nickel sowie mit Nickel und Zinn (KÜNZEL) zeigen eine grössere Festigkeit als das Kupfer. Die Festigkeit der Aluminiumbronce, Kupfer mit 10 % Aluminium, ist bedeutend grösser als die der Einzelmetalle; nach ST. CLAIRE-DEVILLE (12) für gezogene Drähte 8500 Kgrm. pro Quadratcentimeter, etwa gleich derjenigen des Stahldraths.

Schmelzbarkeit.

Die Schmelztemperatur der Legirungen liegt im Allgemeinen niedriger als das arithmetische Mittel aus den Schmelztemperaturen der legirenden Metalle. Bisweilen liegt der Schmelzpunkt der Legirung sogar unter dem des am leichtesten schmelzbaren der einzelnen Metalle. Wenn man 1 Aeq. Kalium (Schmp. 58°) und 1 Aeq. Natrium (Schmp. 90°) unter Petroleum zusammenschmilzt, so erhält man eine Legirung, die bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist und erst bei 8° fest wird (R. WAGNER). Die Legirung von 8 Thln. Wismuth, 5 Thln. Blei und 3 Thln. Zinn schmilzt bei 95·5°, die aus 5 Thln. Wismuth, 3 Thln. Blei und 2 Thln. Zinn bei 91°, während das schmelzbarste der constituirenden Metalle, das Zinn, erst bei 228° flüssig wird.

Genau lässt sich die Schmelztemperatur einer Legirung häufig nicht ermitteln, da oft in Legirungen Verbindungen von verschiedenem Schmelzpunkte enthalten sind, die beim Erstarren die Erscheinung des Saigerns bedingen und für die Schmelzung ein grösseres Temperaturintervall beanspruchen.

Digitized by Google

Saigerung.

Wie oben schon bemerkt wurde, zeigen die Legirungen bei langsamer Abkühlung das Bestreben, sich in mehrere bestimmte Verbindungen zu trennen, die hinsichtlich ihrer Zusammensetzung, Dichte und Schmelzbarkeit von einander verschieden sind. Man bezeichnet diesen Vorgang als Saigerung (*Liquation*). Die Hervorrufung oder Verhinderung desselben ist von grosser technischer Bedeutung.

Wenn eine geschmolzene Legirung von Blei mit 1—1·5§ Silber langsam erkaltet, so scheidet sich eine reichliche Krystallisation von silberarmem Blei aus, während eine silberreiche Bleilegirung viel länger flüssig bleibt. Durch wiederholtes Auskrystallisiren kann man das Silber in einer verhältnissmässig geringen Menge Blei concentriren. Dieses Pattinsoniren genannte Verfahren wird in grossem Maasstabe ausgeführt.

Bei der Verarbeitung der Legirung ist die Saigerung, welche die Homogenität der Masse stört, ein Uebelstand. Durch rasche Abkühlung der geschmolzenen Legirung wird die Saigerung in der Regel sehr verringert.

Die Kupferzinnlegirungen zeigen meistens Saigerung. Das Innere eines grossen Bronzegussstücks zeigt Krystalle, welche einen grösseren Zinngehalt haben als die Umgebung; dies sind die sogen. Zinnflecke. Um beim Kanonenguss diese Krystallisationen zu vermeiden, hat Uchatius vorgeschlagen, in das Innere der Gussform ein Eisenrohr zu bringen, in welchem kaltes Wasser circulirt. Gerade die Theile des Kanonenrohres, welche mit dem Geschoss und den Explosionsgasen in Berührung kommen, sind dann besonders hart und homogen.

Riche (8) hat gefunden, dass die Legirungen, welche den Formeln $SnCu_3$ (38·2 Zinn und 61·8 Kupfer) und $SnCu_4$ (31·7 Zinn und 68·3 Kupfer) entsprechen, die einzigen Kupferzinnlegirungen sind, welche nicht saigern. Die zinnreicheren Legirungen zeigen besonders starke Saigerung.

Kupferzinklegirungen besitzen sehr geringe oder keine Neigung zum Saigern, Kupferbleilegirungen saigern stark. Hiervon macht man bei der Entsilberung des Kupfers Gebrauch. Das Metall wird mit etwas Blei in Scheiben gegossen, die man rascher Abkühlung unterwirft. Die Scheiben werden dann langsam erwärmt, wobei eine leicht schmelzbare Blei-Silber-Legirung ausfliesst und das Kupfer in Form sogen. Kupferdörner zurückbleibt.

Eine Saigerung kann überhaupt stattfinden, wenn eine durch rasche Abkühlung erstarrte Legirung lange Zeit hindurch auf Temperaturen unter ihrem Schmelzpunkt erwärmt wird. Die Sicherheitsventile an Dampfkesseln, deren Wirksamkeit darauf beruht, dass sie schmelzen sollen, wenn der Dampf eine gewisse Spannung erreicht hat, werden nach längerer Berührung mit dem Dampf unwirksam, indem eine leicht schmelzbare Legirung ausschwitzt und dadurch Oeffnungen am Ventil verursacht. Man benutzt deshalb jetzt kaum noch solche Ventile.

Silberkupferlegirungen saigern stark. Levol (13) sieht die Legirung Ag_3Cu_2 (71·93§ Silber) als constant an und betrachtet die übrigen Silberkupferlegirungen als Lösungen jener in überschüssigem Kupfer oder in überschüssigem Silber. Es ist dies für die Münztechnik nicht unwichtig.

Goldsilber- und Goldkupferlegirungen saigern nach Levol nicht erheblich, sobald durch wiederholtes Umschmelzen wirkliche Legirung beider Metalle eingetreten ist.

Bleisilberlegirungen sowie Zinnzinklegirungen saigern stark.

Digitized by Google

Ausdehnung.

Der Ausdehnungscoefficient vieler Legirungen, der Zinnblei-, Cadmiumblei-, Zinkzinn-, Bleiwismuth-, Goldsilber-, Kupfersilberlegirungen, ist nach MATTHIESSEN (14) annähernd gleich dem Mittel aus den Ausdehnungscoëfficienten der legirten Metalle.

In anderen Fällen findet erhebliche Abweichung statt. Nach CALVERT und LOWE (15) ist der Ausdehnungscoëfficient der Kupferzinnlegirungen mit kleinem Zinngehalt geringer als der des Kupfers und noch geringer als der des Zinns. Der Ausdehnungscoëfficient nimmt mit dem Kupfergehalt ab, bis dieser 90% erreicht, steigt dann aber rasch im Maasse als der Kupfergehalt geringer wird und nähert sich dem des reinen Zinns.

Nach FIZEAU (16) ist

	$\alpha^{lin}_{\vartheta=40°}$	$\frac{\Delta\alpha}{\Delta\vartheta}$	von 0—100°
Messing (71·5 Cu + 27·7 Zn + 0·3 Sn + 0·5 Pb)	0·00001859	1·96	0·001879
Bronze (86·3 Cu + 9·7 Sn + 4 Zn)	0·00001782	2·04	0·001802
Kupfer (nach FIZEAU); von 0—100° nach MATTHIESSEN (14)	0·00001678	2·05	0·001666
Zinn (nach FIZEAU; bezw. MATTHIESSEN)	0·00002234	3·51	0·002296

Hier bedeutet $\alpha^{lin}_{\vartheta=40°}$ den linearen Ausdehnungscoëfficienten bei 40°, $\frac{\Delta\alpha}{\Delta\vartheta}$ den bei einer Temperaturerhöhung von 1° erfolgenden mittleren Zuwachs des Ausdehnungscoëfficienten in Hundertmillionteln; die Verlängerung der Längeneinheit von 0—100° ergiebt sich aus der Formel $100\left(\alpha^{lin}_{\vartheta=40°} + 10\frac{\Delta\alpha}{\Delta\vartheta}\right)$.

Specifische Wärme.

REGNAULT (17) hat gefunden, dass bei Temperaturen, die weit von dem Schmelzpunkt der Legirung liegen, das Produkt von specifischer Wärme in das arithmetische Mittel der Atomgewichte der Einzelmetalle nahezu constant ist. Das kommt darauf hinaus, dass die specifische Wärme der Legirungen das Mittel aus den specifischen Wärmen der zusammensetzenden Metalle ist. Man kann dieselbe nach der Formel finden:

$$S_1 = \frac{GS + gs}{G + g},$$

wo G und g die Gewichtsmengen, S und s die specifischen Wärmen der legirenden Metalle bedeuten.

Bei Legirungen, die bei ungefähr 100° schmelzen, ist jenes Produkt höher, als die aus den specifischen Wärmen der einzelnen Metalle berechnete Zahl. Es ist ja bekannt, dass die specifische Wärme eines Körpers um so grösser ist, je näher die Temperatur dem Schmelzpunkt desselben liegt, indem beim Erweichen des Körpers bereits ein Theil der Schmelzwärme im Calorimeter sich erkennbar macht.

Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektricität.

Aus den Untersuchungen von CALVERT und JOHNSON (18) ergiebt sich, dass in keinem Falle die Wärmeleitungsfähigkeit einer Legirung grösser ist, als das aus den Leitungsfähigkeiten der Einzelmetalle berechnete Mittel, dass nur selten — z. B. bei Wismuthzinn- und Bleizinnlegirungen — die Wärmeleitungsfähigkeit der Legirungen geringer ist als diejenige des am schlechtesten leitenden Einzelmetalls. Diejenigen Kupferzinnlegirungen z. B., deren Kupfergehalt nicht über 50% be-

Digitized by Google

trägt, leiten die Wärme nicht besser als Zinn, dessen Leitungsvermögen nur halb so gross als dasjenige des Kupfers ist. Kupferzinklegirungen mit mehr als 50 % Zink erreichen nicht die Leitungsfähigkeit des am wenigsten gut leitenden Zinks, und auch die kupferreicheren Legirungen mit 65—90 % Kupfer zeigen nach G. Wiedemann (19) keine grössere Leitungsfähigkeit als das Zink.

In Bezug auf die Leitungsfähigkeit für Elektricität hat Matthiessen (20) ähnliche Resultate erhalten. Niemals ist die Leitungsfähigkeit der Legirung grösser als das aus den Leitungsfähigkeiten der Einzelmetalle und ihrem relativen Volumen berechnete Mittel, selten wird die berechnete mittlere Leitungsfähigkeit erreicht, häufig ist dieselbe geringer als die Leitungsfähigkeit des am wenigsten gut leitenden der Einzelmetalle.

Chemische Eigenschaften.

Die Oxydirbarkeit der Legirungen ist bald grösser, bald geringer als die der Einzelmetalle. Die Eisenaluminium-Legirung $FeAl_2$ oxydirt sich schwieriger als Eisen. Wenn das leichter oxydirbare Metall in einer Legirung vorherrscht, so widersteht diese schlecht der Einwirkung der Luft. Die edeln Metalle werden durch die Legirung mit Metallen, die eine starke Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, nicht oxydirbar. Hierauf beruht das Verfahren zur Gewinnung derselben mittelst Cupellation.

Wenn das Oxyd des einen legirenden Metalles saure, das des andern basische Eigenschaften hat, so tritt die Oxydation der Legirung sehr leicht ein, da auch durch Salzbildung Wärme entwickelt wird. Eine Legirung aus 1 Thl. Zinn und 4—5 Thln. Blei brennt nach gelindem Erwärmen an der Luft, indem sich ein Bleistannat bildet (das in der Email-Fabrikation Verwendung findet). Legirungen von Antimon und Kalium entzünden sich von selbst an der Luft.

Gegen Säuren zeigen die Legirungen oft grössere Widerstandsfähigkeit, als die Einzelmetalle, oft lösen sie sich in Säuren, wenn auch ein legirendes Metall unlöslich in denselben ist.

Bronze wird von einer Salpetersäure von 1·25 spec. Gew. weniger leicht angegriffen als Kupfer; dagegen wirkt Salzsäure stärker darauf ein als auf Zinn. Gegen conc. Schwefelsäure ist Bronze beständiger, als jedes der Einzelmetalle. Das Verhalten des Messings gegen Säuren ist noch wechselnder. Nach Calvert und Johnson (21) wird die Legirung Cu_4Zn_3 (56·5 % Kupfer) kaum von conc. Salzsäure oder Salpetersäure, garnicht von Schwefelsäure angegriffen. Die Legirung CuZn (50·7 % Zn und 49·2 % Kupfer) wird dagegen sehr leicht von Salpetersäure in einem dem Atomverhältniss entsprechenden Maasse aufgelöst. Während conc. Salzsäure auch lösend wirkt, ist verdünnte Salzsäure (von 1·05 spec. Gew.), welche Zink sehr leicht löst, ohne Einwirkung. Im Allgemeinen wird eine Kupferzinklegirung um so leichter von Säuren angegriffen, je mehr Zink dieselbe enthält. Nach Berthelot lässt sich dies auf thermochemischem Wege erklären. Verdünnte Schwefelsäure kann das Kupfer nicht zu Kupfersulfat auflösen, weil diese Reaction der Entwickelung von 55·6 cal. entspricht, die Zersetzung von Wasser unter Freiwerden von Wasserstoff aber einen Wärmeverbrauch von 69 cal. beansprucht. Die Lösung des Zinks in verdünnter Schwefelsäure entwickelt dagegen 106 cal. Hieraus folgt, dass das Zink in beträchtlicher Menge in der Legirung enthalten sein muss, damit dieselbe sich in verdünnter Schwefelsäure lösen könne. Umgekehrt wirkt Ammoniak um so leichter auf ein Messing ein, je mehr Kupfer darin vorhanden ist. Durch Behandlung mit Salzsäure wird Messing roth, weil

Digitized by Google

das Zink zuerst aufgelöst wird, durch Waschen mit Ammoniak wird es weiss, weil das Kupfer zuerst aufgelöst wird.

In Goldsilberlegirungen wird bei vorwiegendem Goldgehalt das Silber von Säuren nicht angegriffen. Damit Salpetersäure einwirke, muss man eine solche Legirung herstellen, dass auf 1 Thl. Gold 3 Thle. Silber kommen (Scheidung durch die Quart); damit das Schwefelsäure-Scheidungsverfahren ausgeführt werden könne, muss die Legirung mindestens zur Hälfte aus Silber bestehen.

Bleizinnlegirungen werden nach Versuchen von Knapp (22), sowie von R. Weber (23) von Essig um so mehr angegriffen, je bleireicher sie sind. Aeltere Angaben, dass gewisse bleireiche Zinnlegirungen widerstandsfähiger gegen Essig sind, als bleiarme, sind dadurch widerlegt. Ein Antimongehalt verhindert die Einwirkung des Essigs nicht.

Herstellung der Legirungen.

Man kann Legirungen erhalten, indem man die Erze oder überhaupt Verbindungen, welche die zu legirenden Metalle enthalten, gemeinschaftlich reducirt, oder indem man ein Metall mit einem Erz zusammen der reducirenden Schmelzung unterwirft. Gebräuchlicher aber ist es, die Metalle in einem Tiegel unter einer Schicht Kohlenstaub, welche die Oxydation verhindert, zusammenzuschmelzen, oder man bringt die für sich geschmolzenen Metalle zusammen oder löst das starre Metall in dem anderen bereits geschmolzenen Metalle auf. Letzteres geschieht besonders dann, wenn die Schmelzpunkte der Metalle weit auseinander liegen; so trägt man in geschmolzenes Kupfer starres, aber vorher angewärmtes Zinn ein. Wirft man kaltes Zinn in geschmolzenes Kupfer, so können Explosionen eintreten. Wenn grosse Mengen eines leicht schmelzbaren Metalles (*A*), z. B. Zinn, mit geringen Mengen eines schwer schmelzbaren Metalles (*B*), z. B. Kupfer, legirt werden sollen, so vereinigt man erst einen Theil von *A* mit *B* und schmilzt dann diese Legirung mit dem Rest von *A* zusammen. Wenn drei Metalle von stark abweichenden Schmelzpunkten legirt werden sollen, ein Metall *A* von sehr hohem Schmp. (z. B. Nickel), ein Metall *B* von mittlerem Schmp. (z. B. Kupfer), ein Metall *C* von niedrigem Schmp. (z. B. Zink), so schmilzt man zunächst die Hälfte von *B* mit *A*, die andere Hälfte von *B* mit *C* zusammen und vereinigt dann beide Legirungen.

Dadurch, dass eine Legirung längere Zeit über ihren Schmelzpunkt hinaus flüssig erhalten wird, sowie durch wiederholtes Umschmelzen, wird die homogene Beschaffenheit der Legirung gesteigert.

Amalgame.

Eine besondere Klasse von Legirungen, nämlich diejenigen, welche Quecksilber enthalten, bezeichnet man als Amalgame (vom griechischen μάλαγμα, ein erweichendes Pflaster).

Einige Amalgame sind krystallisirt, z. B. die vom Silber ($AgHg_2$), Kupfer ($CuHg$), Zinn ($SnHg$). Kraut und Popp (24) haben ein in Würfeln und rhombischen Dodekaëdern krystallisirendes Kaliumamalgam von der Zusammensetzung KHg_{24} und ein in langen Nadeln krystallisirendes Natriumamalgam von der Formel $NaHg_{12}$ dargestellt.

Die Amalgame sind meistens grau oder silberweiss. Sie sind häufig weich bei gewöhnlicher Temperatur und leicht schmelzbar. Werden sie bis über den Siedepunkt des Quecksilbers hinaus erhitzt, so destillirt dieses ab, und es hinterbleibt das andere Metall als Pulver oder zusammenhängende Schicht. Zur sogen.

Digitized by Google

Feuervergoldung werden die vorher in eine Lösuug von Quecksilbernitrat getauchten Kupfer- oder Bronzegegenstände mit teigartigem Goldamalgam überzogen, worauf das Quecksilber durch Erhitzen »abgeraucht« wird.

Die Amalgame der Alkalien zersetzen das Wasser. Man benutzt Natriumamalgam vielfach als Reductionsmittel, um in einem alkalischen Medium Wasserstoff zu erzeugen.

Viele Amalgame erhält man direkt durch Zusammenbringen der Metalle bei gewöhnlicher oder in höherer Temperatur, so die des Kaliums, Natriums, Kupfers, Cadmiums, Zinks, Zinns, Goldes etc. Andere können nur auf Umwegen erhalten werden, so die des Eisens, Nickels, Kobalts, Mangans, Platins etc.

Nach SCHÖNBEIN erhält man Eisen- und Manganamalgam durch Schütteln einer Lösung des Metallchlorides mit Natriumamalgam. DAMOUR (25) hat die Amalgame von Kobalt und Nickel durch Behandlung der mit Ammoniak übersättigten Chloridlösungen mit Zinkamalgam dargestellt, wobei ein Zinküberschuss durch verdünnte Schwefelsäure entfernt wird. CAILLETET hat Eisen, Platin und Aluminium in Amalgame umgewandelt, indem er die Metalle mit Ammoniumamalgam behandelt hat. Auch Natriumamalgam ist wirksam, wenn Wasser zugegen ist. Viele Amalgame entstehen im Zustande grosser Reinheit durch die Elektrolyse einer concentrirten Metallchloridlösung, wobei die negative Elektrode aus Quecksilber besteht [JOULE (26), MOISSAN (27)]. Ein in langen Nadeln krystallisirendes Silberamalgam entsteht, wenn man Quecksilber mit einer schwach sauren Lösung von Silbernitrat zusammenbringt, wobei Quecksilbernitrit in Lösung geht.

Hydrüre.

Der Wasserstoff, der sich in vielen Beziehungen wie ein Metall verhält, bildet mit einigen Metallen Verbindungen, die in Rücksicht auf die metallische Natur jenes Elementes als Legirungen zu bezeichnen sind.

Die erste Wasserstoff- oder Hydrogeniumlegirung wurde von WURTZ entdeckt; es ist das Wasserstoff-Kupfer, CuH. Man erhält es als kermesbraunen Niederschlag, wenn eine Lösung von unterphosphoriger Säure mit der concentrirten Lösung der äquivalenten Menge Kupfersulfat gelinde erwärmt wird. Die Verbindung ist wenig beständig; ihre Bildungswärme ist negativ, nämlich — 8·7 cal. nach BERTHELOT; schon im luftverdünnten Raum entlässt dieselbe Wasserstoff.

Durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Eisenjodür haben WANKLYN und CARIUS (28) ein Wasserstoffeisen FeH_2 als schwarzes Pulver erhalten (vergl. Bd. 3, pag. 499).

Besser untersucht ist das von GRAHAM entdeckte Wasserstoff-Palladium. Dieser hielt anfangs die Aufnahme von Wasserstoff, die ein Palladiumblech erfährt, wenn es als negative Elektrode bei der Elektrolyse angesäuerten Wassers benutzt wird, für eine Auflösung oder Occlusion des Gases. Die physikalischen Eigenschaften der Verbindung führten ihn aber zur Annahme einer wirklichen Legirung. Das spec. Gew. des Palladiums wird durch die Absorption des Wasserstoffs beträchtlich herabgestimmt. Die Festigkeit des Palladiums verhält sich zu der seiner Wasserstoffverbindung wie 100:81·29. Die elektrische Leitungsfähigkeit des Palladiums ist 8·10, die der Wasserstoffverbindung 5·9. Die Verringerung beträgt also 25§, wie es häufig bei Legirungen gefunden wird. Das Palladium gehört nach FARADAY zu den paramagnetischen Körpern; der Palladiumwasserstoff ist aber merklich magnetisch. Es scheint also, dass das Hydrogenium ein magnetisches Metall ist.

Nach den Untersuchungen von TROOST und HAUTEFEUILLE (29) ist indessen die Zusammensetzung des Wasserstoff-Paladiums nicht PdH sondern Pd_2H. Sie haben dies aus den Dissociationsspannungen nachgewiesen. Der von GRAHAM angegebene Ueberschuss an Wasserstoff ist in dieser Legirung aufgelöst. Gase, die in festen Körpern gelöst sind und durch Einwirkung von Wärme entwickelt werden, geben verschiedene Spannungen, je nach dem Grade, in welchem der Körper mit dem Gase gesättigt war. Ist das Gas aber mit dem festen Körper verbunden, so ist für eine bestimmte Temperatur die Zersetzung begrenzt und die Dissociationsspannung constant. Wenn man nun Palladium-Wasserstoff auf 100° erhitzt, so wird der Druck des entwickelten Gases constant, sobald das Metall auf 1 Vol. noch 500 Volumina Gas enthält. Diese Verbindung entspricht der Formel Pd_2H.

Nach demselben Verfahren haben TROOST und HAUTEFEUILLE (30) die Zusammensetzung der Hydrüre ermittelt, welche durch Erwärmen von Kalium und Natrium in einer Wasserstoffgasatmosphäre bei 200 bis 400° entstehen. Diese silberglänzenden Verbindungen haben die Zusammensetzung K_2H und Na_2H.

Näheres über die einzelnen Legirungen ist bei einem der zusammensetzenden Metalle nachzusehen. R. BIEDERMANN.

Leuchtgas.*) Geschichtliches: Schon seit sehr langer Zeit war es bekannt, dass aus Kohlen und Erdöl führenden Schichten Gase an die Oberfläche der Erde gelangen, welche mit leuchtender Flamme brennen; so in Baku, Kur-

*) 1) MUCK, Stahl und Eisen 1886. No. 7. 2) Preuss. Zeitschr. Bd. 23, pag. 135; MUCK, Steinkohlenchemie, Bonn 1881. 3) DINGLER's Pol. Journ. 195, pag. 132; Steinkohlen Deutschlands von GEINITZ, FLECK u. HARTIG, München 1865. 4) Journ. de l'éclairage au gaz 1886, 5. Juli; SCHILLING's Journ. f. Gasbeleuchtung 1886, pag. 709. 5) SHILLING's Journ. 1886, pag. 589. 6) SCHULTZ, Chemie des Steinkohlentheers; WAGNER, Handb. d. chem. Technologie; LUNGE, Industrie der Steinkohlentheerdestillation und Ammoniakwasser-Verarbeitung. 7) DYSON, WAGNER's Jahresber. 1883, pag. 1271; Chemische Industrie 1883, pag. 229. 8) GERLACH und TIEFTRUNCK, WAGNER's Jahresber. 1877, pag. 1065. 9) Compt. rend. 82, pag. 871. 10) KRÄMER, SCHILLING's Journ. 1887. 11) STOHMANN u. KERL's Chemie, 3. Aufl. VI, pag 1162. 12) SCHILLING's Handbuch für Gasbeleuchtung, III. Aufl., pag. 113. 13) SCHILLING's Jonrn. 1886, pag. 598. 14) E. SCHILLING, SCHILLING's Journ. 1887, pag. 774; ERDMANN und KORNHARDT, Journ, f. pr. Chemie [1] 83, pag. 343; SCHILLING, Journ. 1860, pag. 162. 15) MUCK, Stahl und Eisen 1886, No. 7. 16) SCHILLING's Journ. 1884, pag. 105; Jonrn. of Gas Lighting, Jahrg. 1884 ff. 17) T. WRIGHT, SCHILLING's Journ. 1888, pag. 273. 18) SCHILLING's Journ. 1868, pag. 318 u. 1869, pag. 430. 19) Handbuch d. chem. Technologie 1881, pag. 365. 20) Report by the Juries, London 1863. 21) SCHILLING, Handbuch d. Steinkohlengasbeleuchtung 1873, pag. 35; GEINITZ, FLECK u. HARTIG, Steinkohlen Deutschlands etc. 1865; PLAYFAIR und Sir HENRY DE LA BECHE, Mechanics Magazine 1848; MARSILLY, Compt. rend., Mai 1858; GRUNDMANN, Untersuchungen der Steinkohlen Oberschlesiens. 22) Zur Frage der Ammoniakgewinnung aus den Gasen der Coksöfen, Jahrb. f. d. Berg- u. Hüttenwesen im Königreich Sachsen 1884. 23) W. SMITH, Journ. of the society of chem. indust. 1884. 24) SCHILLING's Journ. 1883, pag. 440. 25) Jonrn. of Gas Lighting 1882, pag. 1081. 26) TERVET, Journ. of the society of chem. industry 1883, pag. 445; BEILBY, l. c. 1884, pag. 216; RAMSAY and YOUNG, Journ. of the chem. society 1884, vol 45; GUÉGEN et PARENT: Étude sur l'utilisation pratique de l'azote des houilles, Paris 1885; SCHMITZ, Stahl u. Eisen 1886, Heft 6; BUHE, SCHILLING's Journ. 1869, pag. 420. 27) SCHILLING's Journ. 1887, pag. 661. 28) Journ. of Gas-Lighting, Jahrg. 1884 ff. 29) SCHILLING's Journ. 1882. 30) WAGNER's Jahresber. 1882, pag. 1104; 1883, pag. 1263; 1880, pag. 878. 31) HORN, SCHILLING's Handbuch f. Steinkohlen-Gasbeleuchtung; SCHILLING's Journ. 1886 u. 1887. 32) LUX, Ueber d. Aufhebung d. Tauchung in der Vorlage, SCHILLING's Journ. 1886. 33) WAGNER, SCHILLING's Journ. 1868, pag. 252; 1869, pag. 62; SCHILLING's

Digitized by Google

distan, bei Arbela in Mesopotamien, zu Chitta-Gong in Bengalen, in China und neuerdings besonders reichlich in der Gegend von Pittsburg in Nord-Amerika. Ph. Shirley berichtete 1605 der Royal Society in London über eine Quelle von brennbarem Gase bei Wigan in Lancashire; 1733 beschrieb Lowther den Ausbruch von solchen Gasen aus einem Brunnenschachte. Die Versuche des Leibarztes Prof. Becher aus München über die Zersetzung der Steinkohle, sowie solche von St. Hales (1727), welcher eine »Elastic inflammable air of coal« beschrieben hatte, führten Dr. Clayton, Dean of Kildare (1739) zu der Behauptung, dass das natürliche Gas aus dem Brunnenschachte zu Lanscashire der Steinkohle seinen Ursprung verdanke; es gelang ihm auch durch Destillation von Steinkohle in einer Retorte über freiem Feuer ein entzündbares Gas zu erhalten. Lord Dundonald verband 1786 zum Zwecke der Theergewinnung eine Reihe der in Nähe seines Landsitzes Culross-Abbey im Betriebe befindlichen Cokesöfen mit einer Kühlvorrichtung, worin sich die Destillationsprodukte in Theer und gasförmige Körper schieden. Letztere wurden von den Arbeitern als Lichtquelle bei der Arbeit benutzt, und von dem Lord zuweilen, nach Ueberfüllung in transportable Gefässe, zur Erleuchtung seines Landsitzes. Pickel, Professor der Chemie in Würzburg, beleuchtete bereits 1786 sein Laboratorium mit aus Knochen dargestelltem Gase. Solches Gas bildete aber nur einen Gegenstand der Kuriosität und diente meistens nur zu wissenschaftlichen Experimenten. Erst Murdoch unternahm es, nachdem es ihm, angeregt durch die Experimente Clayton's, 1792 geglückt war, sein Wohnhaus und seine Werkstätten zu Redruth in Cornwall mit aus Steinkohlen dargestelltem Gase zu beleuchten, die Beleuchtung mit Lampen durch solche mit Gas zu verdrängen. Unterstützt von J. Watt stellte er auf dessen Veranlassung 1798 in Loho foundry bei Birmingham auf der Maschinenfabrik von Bolton & Watt einen Apparat zur Erzeugung von Steinkohlengas auf, welcher von 1803 ab ausschliesslich zur Beleuchtung des gesammten Werkes diente; ebenso 1805 in der Spinnerei von Philipp & Lee in Salford und von Henry Lodge bei Halifax.

Der Franzose le Bon, welcher Holz und nur nebensächlich auch Steinkohlen zu seinen Versuchen verwandte, beleuchtete 1801 seine Wohnung mit Holzgas. Der Deutsche Winsor (J. A. Winzler aus Znaim in Mähren), welcher hiervon Kenntniss erhielt, verschaffte dem Steinkohlengase Eingang zur Beleuchtung nicht nur einzelner Etablissements, sondern auch ganzer Stadttheile und Strassen. Durch seine schwindelhaften Anpreisungen gelang es ihm, in London eine Gesellschaft mit bedeutendem Kapital zur Ausbeutung des neuen Verfahrens zu gründen. Nach erfolgloser Verausgabung dieser Mittel und erst nach Neugründung der Gesellschaft 1809 (London and Westminster Chartered Light and Coke-Company) und nach Verbinduug mit Accum und Hargreaves und 1813 mit Sam. Clegg, einem Schüler von Murdoch und Erfinder der Reinigung des Gases mit Kalkmilch und des nassen Gasmessers, wurde das Gas mit Erfolg zur öffentlichen Beleuchtung in London verwandt. Auf dem Continent wurde zuerst 1826 in Berlin und Hannover die Gasbeleuchtung eingeführt.

Taylor verwandte 1815 Fett und Oel zur Gaserzeugung, Daniell 1819 Harz, Pettenkoffer 1848 Holz, Hirzel u. Riedinger Mineralöle und Petroleumrückstände.

Journal, Jahrg. 1858 ff. 34) Schilling's Journ. 1888, pag. 349; Journal of Gas Lighting 1888, pag. 330. 35) Schilling's Journ. 1877, pag. 25. 36) Schilling's Journ. 1886, pag. 517; 1887, pag. 1033. 37) Knublauch, Schilling's Journ. 1880; Wagner's Jahresber. 1880. 38) Bunsen, Gasometrische Methoden; Winkler, Industriegase; Hempel, Neue Methoden zur Analyse der Gase; Post, Chemisch-technische Analyse, 2. Aufl.

Je nach der Art der zur Gasbereitung verwendeten Rohmaterialien unterscheidet man Steinkohlen-, Holz-, Torf-, Oel- oder Fett-Gas, Wassergas u. s. w.

Steinkohlengas.

Die Steinkohlen bestehen aus sogen. organischen Bestandtheilen, Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und organischen Schwefelverbindungen (1) und mineralischen oder Aschenbestandtheilen (von denen hier hauptsächlich der Schwefelkies in Betracht kommt).

Eintheilung und Vorkommen der Kohle. Nach dem Verhalten beim Erhitzen und der Beschaffenheit des zurückbleibenden Cokes unterscheidet man (2) Sandkohlen (Coke rauh, schwarz und locker oder pulverförmig), Sinterkohlen (Coke rauh, schwarz und zusammengesintert) und Backkohlen (Coke grau bis metallglänzend und fest). Die beiden ersten Sorten geben meistens eine kurze Flamme und sind schwerer verbrennlich wie die letztere, welche eine lange Flamme giebt und sich aufbläht. Die zur Gasbereitung geeigneten Kohlen stehen auf der Grenze zwischen Sinter- und Backkohle. Man theilt dieselben ein in Gas-Coke-Kohle, welche ein Leuchtgas bis zu ungefähr 16—18 Kerzen Leuchtkraft und reichlich und gute Coke giebt und in Gas-Bitumen-Kohle, welche ein Gas von sehr hoher Leuchtkraft, aber sehr wenig und schlechte Coke giebt und meistens zur Aufbesserung des gewöhnlichen Leuchtgases benutzt wird (Cannel- und Boghead-Kohle). In Deutschland kommt Gaskohle hauptsächlich vor: in Preussen im niederrheinisch westfälischen oder Ruhrkohlenbecken, ferner im Saar-, ober- und niederschlesischen Becken; in Sachsen im Plauenschen Grunde und im Zwickau-Chemnitzer Revier; in Bayern bei Stockheim. Ausserdem werden in Deutschland benutzt österreichische Kohlen aus Pilsen (die der Cannelkohle ähnliche Platten- oder Blattelkohle der Pankraszeche bei Nürschan), Falkenau und Ostrau. England, welches ein sehr reichliches Vorkommen hat, führt gleichfalls Kohlen nach Deutschland aus und zwar gewöhnliche Gaskohlen und Gas-Bitumenkohlen (Cannel, Boghead).

Man hat häufig versucht, die Steinkohlen nach der chemischen Zusammensetzung der organischen Substanz zu klassificiren und ihre Verwendbarkeit für gewisse Zwecke zu beurtheilen.

Unverdientes Ansehen hat längere Zeit die Theorie von FLECK (3) genossen, welche den vorhandenen Wasserstoff in disponiblen und gebundenen unterscheidet und mit ersterem den Ueberschuss des Wasserstoffs über den mit dem gesammten Sauerstoff zu Wasser verbunden gedachten (gebundenen) bezeichnet. Hiernach sollte die gewöhnliche Gaskohle auf 100 Thle. Kohlenstoff 2 Thle. gebundenen und 4 Thle. disponiblen Wasserstoff enthalten. Nach den im grossen Maassstabe auf der Versuchsanstalt La Vilette der Pariser Gasgesellschaft ausgeführten Versuchen (4) können die Kohlen, aschenfrei gedacht, nach dem Gehalte an Sauerstoff in 5 Typen eingetheilt werden: I mit 5—6·5, II 6·5—7·5, III 7·5—9, IV 9—11 und V 11—12§ Sauerstoff. Die Gesammtmenge der bei der Destillation der Kohlen sich bildenden flüchtigen Bestandtheile: Gas, Theer und Ammoniakwasser steigt mit dem Sauerstoffgehalt, während die Ausbeute an Coke und das Volumen des Gases sich mit zunehmendem Sauerstoff verringern. Die Kohlen des I. und II. Typus geben gute Coke und armes Gas, die des IV. und V. Typus reiches Gas und schlechte Coke, während die des III. Typus gute Coke und Gas von hinreichender Leuchtkraft liefern und daher für die Gasfabrikation am geeignetsten sind.

Versuche von BUNTE (5) zeigten gleichfalls, dass das Verhalten der Kohlen beim Erhitzen vom Sauerstoffgehalte abhängt.

Die bei der **Destillation** der Steinkohlen entstehenden **Zersetzungsprodukte** sind (6):

I. Leuchtgas.

1. Leuchtende Bestandtheile, Lichtgeber oder sogen. schwere Kohlenwasserstoffe: Kohlenwasserstoffe der Reihen C_nH_{2n} (Aethylen, Propylen, Butylen), C_nH_{2n-2} (Acetylen, Allylen, Crotonylen, Teren); Benzol und Homologe, Styrol, Naphtalin u. s. w.

2. Verdünnende Bestandtheile oder Lichtträger: Wasserstoff, Grubengas, Kohlenoxyd.

3. Verunreinigende Bestandtheile: Kohlendioxyd, Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und andere organische Schwefelverbindungen (Phenylsenföl, Thiophen, Kohlenoxysulfid, Rhodanwasserstoff), Cyan, Cyanwasserstoff, Cyanmethyl, Stickstoff, Sauerstoff.

II. Theer.

1. Kohlenwasserstoffe aus der Fettreihe (Crotonylen, Amylen, Hexylen u. s. w., Paraffin), aus der aromatischen Reihe (Benzol, Toluol, Xylol, Cumol, Cymol, Naphtalin, Anthracen, Phenanthren, Pyren, Chrysen u. s. w.).

2. andere neutrale Körper: Schwefelkohlenstoff, Aethylalkohol, Acetonitril, Wasser, Carbazol, Phenylnaphtylcarbazol, Kohlenflugstaub.

3. Säuren: Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff, Kohlendioxyd, Essigsäure, Phenol und dessen Homologe.

4. Basen: Ammoniak, Pyridin und Chinolinbasen, Pyrrol, Anilin, Acridin u. s. w.

III. Gaswasser (7). Hauptbestandtheile sind: Ammoniumcarbonat und Schwefelammonium; Nebenbestandtheile: freies Ammoniak (8), Chlorammonium, Rhodanammonium, Ammoniumsulfat und -thiosulfat, Ferrocyanammonium, Ammoniumacetat, Phenole, suspendirte Kohlenwasserstoffe.

IV. Coke: Kohlenstoff 90—95 %, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel und Asche 10—5 %.

Verhalten der Kohlen bei der Destillation.

Die Menge und die Beschaffenheit der einzelnen Destillationsprodukte hängt unter gleichen Versuchsbedingungen hauptsächlich vom Sauerstoffgehalte ab. Die Kohlen der von der Versuchsgasanstalt zu La Villette aufgestellten 5 Typen würden sich im Allgemeinen, wenn auch nicht immer genau mit den Resultaten der grossen Praxis übereinstimmend, bei der Destillation unter Anwendung derselben, jetzt gebräuchlichen Temperatur, folgendermaassen verhalten:

Typus		I.	II.	III.	IV.	V.
Zusammensetzung der Kohlensubstanz	O	5·56	6·66	7·71	10·10	11·70
	H	5·06	5·37	5·40	5·53	5·64
	C	88·38	86·97	85·89	83·37	81·46
	N	1·00	1·00	1·00	1·00	1·00
Hygroskopisches Wasser		2·17	2·70	3·31	4·35	6·17
Durch Verkokung werden erhalten:						
Flüchtige Bestandtheile		26·82	31·59	33·80	37·34	39·27
Coke		73·18	68·41	66·20	62·66	60·73
Aschegehalt der Kohle		9·04	7·06	7·21	8·18	10·73
„ „ Coke		12·35	10·32	10·80	13·05	17·67

Digitized by Google

Typus	I.	II.	III.	IV.	V.
Durch Vergasung von 100 Kgrm. Kohle werden erhalten:					
Gasvolumen . . . . Cbm.	30·16	31·01	30·64	29·72	27·44
Cokevolumen . . . . Hklt.	1·97	1·96	1·78	1·70	1·63
Gas . . . . Kgrm.	13·70	15·08	15·81	16·95	17·00
Coke . . . . „	71·48	67·63	64·90	60·88	58·00
Cokeabfall . . . . . „	6·33	7·07	7·41	8·09	9·56
Theer . . . . „	3·90	4·65	5·08	5·48	5·58
Ammoniakwasser . . . „	4·59	5·57	6·80	8·60	9·86
Zusammensetzung des Gases: CO_2 Vol.-%	1·47	1·58	1·72	2·70	3·13
CO „	6·68	7·19	8·21	9·85	11·93
H „	54·21	52·79	50·10	45·45	42·46
CH_4+N „	34·37	34·43	35·03	36·42	37·14
schwere Kohlenwasserstoffe: bei — 70° condensirbares Benzin	0·79	0·99	0·96	1·04	0·88
nicht condensirbare Kohlenwasserstoffe	2·48	3·02	3·98	4·54	4·66
Specifisches Gewicht des Gases	0·352	0·376	0·399	0·441	0·482
Leuchtkraft des Gases (Gasverbrauch für 1 Carcel Leuchtkraft . . . . Liter)	132·1	111·7	103·8	102·1	101·8

Nach den vorstehenden Zahlen nimmt die Hygroskopicität der Kohlen mit dem steigenden Sauerstoffgehalt zu, ebenso die Ausbeute an Theer und Ammoniakwasser; die Ausbeute an Coke vermindert sich mit demselben dem Volumen und Gewicht nach, während diejenige des Gases an Volumen geringer, an Gewicht grösser wird. Die Gesammtmenge der schweren Kohlenwasserstoffe und somit auch die Leuchtkraft des Gases wächst mit dem Sauerstoffgehalte der Kohlen. Der Gehalt des gereinigten Gases an CO_2, CO, CH_4 wächst mit dem zunehmenden Sauerstoffgehalte, während der an H mit demselben fällt. Der Typus III. umfasst diejenigen Kohlen, welche sich am besten für die Gasfabrikation eignen, da diese Gas von genügender Leuchtkraft und gleichzeitig gute Coke geben. Die Kohlen des I. und II. Typus geben gute Coke und armes Gas, die des IV. und V. Typus dagegen reiches Gas und schlechte Coke.

Auch die Versuche von Bunte ergeben, dass der Sauerstoffgehalt von grosser Bedeutung für die Beurtheilung der Kohlen ist. Die erhaltenen Resultate stimmen im Allgemeinen mit den oben angeführten überein, wenn auch geringe Abweichungen von jenen typischen Zahlen, welche nicht immer genau zutreffen, vorhanden sind, wie aus der folgenden Tabelle zu ersehen ist.

Sorte der Kohle:	Westfälische Kohle (Consolidation)	Saar-Kohle (Heinitz 1)	Böhmische Schwarz-Kohle (Thurn u. Taxis)	Sächsische Kohl. (Bürgergewerkschaft Zwickau)	Platten-Kohle (Pankrazzeche, Pilsen)
Zusammensetzung der Kohle: C %	78·94	77·18	71·97	68·75	67·41
H %	5·22	4·97	5·36	4·91	5·98
O(+S+N) %	7·59	9·27	10·18	11·05	8·87
H_2O %	1·64	2·00	5·61	7·79	3·33
Asche %	6·62	6·48	6·88	7·50	14·43
Gehalt an Kohlensubstanz . . %	91·74	91·52	87·51	84·71	82·25
Zusammensetzung der Kohlensubstanz: C %	86·04	84·44	82·24	81·16	81·95
H %	5·69	5·43	6·12	5·80	7·27
O(+S+N) %	8·27	10·13	11·64	13·04	10·78

Digitized by Google

Sorte der Kohle:	Westfälische Kohle (Consolidation)	Saar-Kohle (Heinitz I)	Böhmische Schwarz-Kohle (Thurn u. Taxis)	Sächsische Kohl. (Burgergewerkschaft Zwickau)	Platten-Kohle (Pankrazzeche, Pilsen)
100 Kgrm. Kohle ergaben:					
Gas . . . . Cbm.	30·33	30·18	28·47	25·46	30·38
Gas . . . . Kgrm.	16·95	17·71	18·52	15·81	25·72
Coke . . . „	71·4	68·3	63·3	62·7	56·3
Theer . . . „	4·09	5·33	5·79	5·22	8·81
Gaswasser . . „	4·44	6·90	9·06	11·89	6·45
Verlust . . . „	3·12	1·76	3·33	4·38	2·72
Zusammensetzung des Gases: CO_2 Vol.-%	1·2	2·0	3·0	2·2	3·2
CO „	7·2	8·6	10·0	9·5	8·3
H „	48·9	45·2	45·2	45·3	39·6
CH_4 „	35·8	35·0	33·0	35·9	37·1
Schwere Kohlenwasserstoffe „	3·2	4·4	4·4	4·0	9·9
N „	3·7	4·8	4·4	3·1	1·9
Leuchtkraft, Kerzen	11·15	10·27	10·20	10·59	18·17
Temperatur im Ofen . . . °C.	1360—1385	1205—1290	1240—1350	1180—1240	1180—1350

Die Destillationstemperatur ist von wesentlichem Einflusse auf die entstehenden Produkte. Die Gasentwicklung beginnt bei sehr fetten Steinkohlen schon bei 50°, wird merklich bei 100° und erreicht bis zu 350° eine Höhe von 1—2%. Man erhält in geringer Menge wässrige, theerige und gasförmige Produkte schon unter dunkler Rothglühhitze (600—700°). Aber erst bei dieser Temperatur beginnt die eigentliche Zersetzung, die Entwicklung von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen, welch' letztere bei steigender Temperatur eine weitere Umwandlung erfahren.

Wie Berthelot (9) nachgewiesen hat, unterliegen die Kohlenwasserstoffe bei höherer Temperatur und namentlich bei Gegenwart anderer, indifferenter Körper, wie Coke, Eisen u. s. w., folgenden Reactionen:

1. Sie zerlegen sich in Körper, von denen die einen mehr Kohlenstoff, die anderen mehr Wasserstoff enthalten wie die ursprüngliche Verbindung, bis zum schliesslichen Zerfall in reinen Kohlenstoff und Wasserstoff, z. B.

$2C_6H_6$ (Benzol) $= C_{12}H_{10}$ (Diphenyl) $+ H_2$,
C_2H_4 (Aethylen) $= C_2H_2$ (Acetylen) $+ H_2$,
$2CH_4 = C_2H_2 + 2H_2$,
$CH_4 = C + 2H_2$.

2. Es findet eine Zusammenlagerung der Moleküle desselben oder verschiedener Körper statt:

$3C_2H_2 = C_6H_6$ (Benzol); $C_6H_6 + C_2H_2 = C_8H_8$ (Styrol).

3. Es vollzieht sich eine wechselseitige Verdrängung und Ersetzung von Kohlenwasserstoffen und Wasserstoff:

$C_{12}H_{10}$ (Diphenyl) $+ C_2H_4 = C_8H_8$ (Styrol) $+ C_6H_6$
oder $= C_{14}H_{10}$ (Anthracen) $+ 2H_2$.

Man erhält bei niedriger Destillationstemperatur viel Theer und Wasser und wenig Gas, bei hoher dagegen mehr permanente Gase und weniger Theer und Wasser. Ausserdem enthält der Theer im ersteren Falle viele Körper aus der Fettreihe, im letzteren fast nur wasserstoffärmere der aromatischen Reihe. Mit der Temperatur wächst auch der Gehalt des Theers an freiem Kohlenstoff (10). So ergab z. B. Zwickauer Kohle (11) in einer Retorte langsam zur Rothgluth erhitzt (a) und aus einer glühenden Retorte rasch destillirt (b):

Digitized by Google

a) Coke 60 Thle., Wasser 10·7, Theer 12·2, Gas + Verlust 17·1,
b) „ 50 „ „ 7·7 „ 10·2 „ „ 32·1.

Da bei Beginn der Destillation durch die Einführung von frischem Material und durch die starke Gasentwicklung in den Destillationsgefässen, den Retorten, die Temperatur verhaltnissmässig niedrig ist, so erklärt es sich nach Obigem, dass zuerst die entweichenden Gase reicher sind an schweren Kohlenwasserstoffen und Methan wie nachher, wo die Temperatur und mit ihr die weitere Zersetzung der Kohlenwasserstoffe steigt. Es nimmt dann besonders der Gehalt an Wasserstoff zu; Kohlenoxyd bleibt während der ganzen Destillationszeit ziemlich gleichmässig, während Kohlensäure später abnimmt, zum Theil in Folge der bei der erhöhten Temperatur durch glühende Coke eintretenden Reduction zu Kohlenoxyd. Die Form und Grösse der Retorten ist gleichfalls von Einfluss, da die Gase bei langem Verweilen in denselben in erhöhtem Maasse der Einwirkung der Temperatur und der Zersetzung ausgesetzt sind. Letztere bekundet sich auch durch den Ansatz von reinem Kohlenstoff, Retortengraphit, auf den Retortenwänden.

Durch die Anwendung der Exhaustoren, Maschinen, welche das Gas im Verhältniss zur Produktion schnell absaugen, hat man diesen Uebelstand zu vermindern gesucht und zugleich dadurch eine Abnahme des Druckes der Gase in den Retorten erreicht, welcher gleichfalls die Zersetzung, sowie ein Entweichen der Gase durch Undichtigkeiten begünstigt.

Während früher die Retorten nur auf Kirschrothglühhitze erwärmt wurden, geht man jetzt viel höher bis auf orangefarbene Glühhitze und erzielt mehr Gas aus derselben Menge Kohle. Man hat allerdings auch die Füllung oder Ladung der Retorte mit Kohlen vergrössert, so dass durch die in derselben Zeit vermehrte Gasentwicklung die Temperatur im Innern der Retorte, wenn auch höher, so doch nicht in demselhen Maasse gestiegen ist wie die äussere Temperatur derselben. Dass das erzielte Gas trotzdem nicht schlechter geworden ist, verdankt man den Exhaustoren.

Die Zeitdauer der Erhitzung ist ebenfalls von Einfluss. Wie schon oben angeführt, nimmt die Qualität des Gases mit der Länge der Zeit ab, ebenso die Menge der gasförmigen Produkte. Es ist der Beschaffenheit der Kohle gemäss die Länge der Destillationszeit zu wählen oder, was demselben Zweck entspricht, die Grösse der Kohlenladung oder Charge und die Temperatur, da man, um einen gleichmässigen Betrieb zu haben, die Destillationszeit unverändert lässt, meistens 4 Stunden. Die Destillation wird nicht bis zum vollständigen Aufhören der Gasentwicklung fortgesetzt, da in der letzten Zeit nur wenig Gase von schlechter Leuchtkraft entweichen (12).

Die Veränderungen, welche das Leuchtgas während der verschiedenen Zeiten einer Destillationsperiode erleidet, ist aus der folgenden Tabelle zu ersehen, welche den oben angeführten Versuchen von BUNTE (13) entnommen ist. Das aus westfälischer Kohle dargestellte Gas enthielt nach der Reinigung:

bei Beginn der *n* ten Viertelstunde	1	5	9	13	16	Misch probe
Kohlensäure	1·8	2·0	1·1	0·7	0·7	1·2
Schwere Kohlenwasserstoffe	6·0	4·2	2·4	1·4	1·2	3·2
Kohlenoxyd	8·3	7·4	6·8	6·6	6·7	7·2
Wasserstoff	37·1	48·9	53·5	58·2	61·1	48·9
Methan	45·4	36·9	34·2	29·6	27·6	35·8
Stickstoff	1·4	0·6	2·0	3·5	2·7	3·7
	100·0	100·0	100·0	100·0	100·0	100·0

Digitized by Google

Was die Vertheilung der Gasentwicklung auf die verschiedenen Zeiten anbelangt, so wurden z. B. aus 150 Kgrm. westfälischer Kohle erhalten (14) bis zum Ende der

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8. halbe Stunde
8·659	8·057	8·059	7·453	6·852	6·051	4·645	1·929 Cbm.

Die Leuchtkraft und das specifische Gewicht des Gases nehmen allmählich ab während der Destillationszeit.

Die Menge der im Rohgase vorhandenen gasförmigen verunreinigenden Bestandtheile ist während der verschiedenen Destillationszeiten wechselnd und steht in Beziehung zu der Zusammensetzung der Kohlen.

Die Bildung der Kohlensäure steigt mit dem Sauerstoffgehalte der Kohlen, ist am stärksten bei Beginn der Destillation und nimmt gegen Ende derselben bedeutend ab. BUNTE erhielt bei seinen schon mehrfach erwähnten Versuchen für die verschiedenen Kohlen folgende Zahlen über den Procentgehalt an Kohlensäure:

Beginn der *n*ten Viertelstunde	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Westfälische Kohle	4·0	3·6	2·8	2·4	3·2	2·2	1·8	1·5	2·8	2·0	2·1	1·4	1·4	1·5	1·8	1·4
Saarkohle . . .	4·5	4·3	4·4	3·2	3·4	2·5	2·8	2·4	1·9	1·4	1·4	1·8	1·8	1·8	1·7	1·7
Böhmische Kohle .	6·2	6·2	6·2	5·4	4·9	4·5	4·3	3·8	3·4	3·8	2·8	2·2	2·0	2·0	1·4	1·6
Plattenkohle . .	5·6	5·7	5·6	6·0	5·2	5·0	5·4	4·7	4·4	3·6	2·8	2·7	1·7	1·7	1·5	1·5

Von den schwefelhaltigen Verunreinigungen tritt in grösster Menge Schwefelwasserstoff auf, in geringerer Schwefelkohlenstoff und verschiedene, bis jetzt nicht bestimmt bekannte organische Schwefelverbindungen. Sie verdanken ihren Ursprung zumeist dem in den Kohlen vorhandenen Schwefelkiese, häufig aber auch, wie MUCK (15) nachgewiesen, organisch gebundenem Schwefel.

Im Allgemeinen wird mit dem Gesammtschwefelgehalte der Kohlen auch die Menge des bei der Destillation verflüchtigten Schwefels und besonders des Schwefelwasserstoffs wachsen. Ein grosser Theil des Schwefels bleibt aber zurück im Coke, verbunden mit Eisen, Calcium und Magnesium und als organisch gebundener Schwefel. Durch Zusatz von 2—3% Kalk zur Kohle verminderte COOPER (16) die Gesammtmenge des Schwefelwasserstoffs und der flüchtigen organischen Schwefelverbindungen. Ersterer kann mit Leichtigkeit und vollkommen aus dem Gase entfernt werden, schwierig und nur unvollkommen dagegen die letzteren, von denen man annimmt, dass sie hauptsächlich gegen Ende der Destillation und bei erhöhter Temperatur entstehen (17). BUHE (18) fand im Rohgase an Schwefelwasserstoff in Vol.-%:

Zu Anfang der	1. Stunde	2. Stunde	3. Stunde
Bei westfälischer Grusskohle . . .	0·53 Vol.-%	0·63 Vol.-%	0·12 Vol.-%
„ „ Stückkohle . . .	1·04 „	0·70 „	0·50 „
„ Zwickauer Kohle	0·42 „	0·32 „	0·12 „
„ englischer (Nettlesworth) Kohle .	0·32 „	0·46 „	0·30 „

Der Stickstoff der Kohlen wird bei der Destillation theils in Ammoniak, Cyan und cyanhaltige Verbindungen, stickstoffhaltige Theerbestandtheile (Basen) übergeführt (flüchtiger Stickstoff), theils bleibt er in der Coke (fixer Stickstoff) zurück oder wird als freier Stickstoff entwickelt. Die Menge des Stickstoffs in der Kohle beträgt nach R. WAGNER (19) 0·75%; nach A. W. HOFMANN (20) von einer

Spur bis etwas über 2 %, im Mittel wahrscheinlich 0·75 %; nach Anderen von geringen Spuren bis 3 % (21). Nach HOFMANN bleiben ½ des Stickstoffs in der Coke zurück, während nach WINKLER (22) bei der Vercokung im Cokeofen 71·3 % Stickstoff verflüchtig wurden.

Starke und lang andauernde Erhitzung vermehrt den Betrag des flüchtigen Stickstoffs (23). Von dem Gesammtstickstoff wird nur ein geringer Theil in Ammoniak, ein sehr werthvolles Nebenprodukt der Leuchtgasfabrikation, übergeführt. Nach den Versuchen von KNUBLAUCH (24) mit westfälischen Kohlen, welche 1·215—1·612 % Stickstoff enthielten, wurden bei der Vergasung gefunden von 100 Thln. Stickstoff der Kohlen: in der Coke 31—36 % (jedenfalls zu wenig in Folge einer fehlerhaften Methode der N-Bestimmung), als Ammoniak 10—14 %, als Cyan 1·5—2 % (bestimmt aus dem Ferrocyangehalt der Reinigungsmasse), im Theer 1·0—1·3 %, im Ganzen also 53·3 %; der Rest von 46·7 % muss als freier Stickstoff im Gase angenommen werden. FOSTER (25) fand dagegen bei englischen Kohlen mit 1·28—1·75 % N von dem Gesammtstickstoffgehalt in der Coke 51·6—65·9 %, als Ammoniak 11·1—17·8 %, als Cyan meistens 0·4 % und nur in einem Falle 1·5 %.

Am meisten Interesse für die Gasfabrikation beansprucht die Frage, wieviel des Stickstoffs in Ammoniak übergeführt wird. Ausser den erwähnten und anderen Untersuchungen (26) liegen die sehr ausführlichen von E. SCHILLING (27) vor. Die hauptsächlichsten der von diesem gefundenen Zahlen sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt.

Hiernach schwankt der Stickstoffgehalt der namhaftesten Gaskohlen von 1·0—1·5 % und ist abhängig von dem Sauerstoffgehalt der aschenfreien Kohlensubstanz, da ein Steigen des letzteren ein Fallen des ersteren bedingt. Der Stickstoffgehalt der einzelnen Cokesorten ist weniger verschieden, 1·2—1·4 %, mit Ausnahme der zur Aufbesserung des Gases gebrauchten Zusatzkohlen, Braunkohlen, welche Coke mit weniger Stickstoff liefern. Von dem gesammten Stickstoff der Kohlen bleiben in der Coke zurück, als sogen. fixer Stickstoff, bei den eigentlichen Gaskohlen 57—80 %, bei den Zusatzkohlen, Plattenkohle und Braunkohle 38—44 %. Nur ein geringer Theil des Stickstoffs wird in Ammoniak übergeführt, im günstigsten Falle 20 %, im Mittel jedoch nur 14 %. Setzt man zu der zu destillirenden Kohle 2½ % Aetzkalk hinzu [COOPER's *Coal-liming process* (28)], so findet bei einigen Kohlen keine oder nur eine sehr geringe Vermehrung der Ammoniakausbeute statt, bei andern dagegen eine sehr beträchtliche, welche z. B. bei Zwickauer Kohle bis zu 84 % steigt. Die Ammoniakmenge hängt nicht, wie häufig behauptet worden ist, von der Menge des entstehenden Gaswassers ab, da z. B. 100 Kgrm. Zwickauer Kohle 11·89 Kgrm. Wasser und nur 94 Grm. Ammoniak geben, dagegen schlesische Kohle 5·72 Kgrm. Wasser und 284 Grm. Ammoniak. Daher kann auch die erhöhte Ammoniakausbeute bei Anwendung von Kalk nicht nur durch die Wirksamkeit des im Aetzkalk zugeführten Hydratwassers bedingt sein. Im Allgemeinen steigt zwar die Ammoniakausbeute mit dem Gesammtstickstoff der Kohlen, jedoch kann letzterer nicht als Maassstab für erstere dienen. In Betreff des Verlaufs der Ammoniakausscheidung während der Destillationsdauer ist zu bemerken, dass die sauerstoffärmeren Kohlen früher das Maximum erreichen wie die sauerstoffreicheren.

Digitized by Google

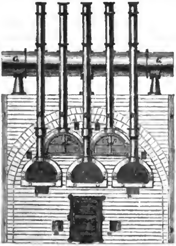
	Westfälische Kohle (Consolidation)	Englische Kohle (Boldon)	Schlesisch. Kohle (Königin-Louisen-Grube)	Böhmische Kohle (Littiz)	Sächsische Kohle. Zwickauer	Saarkohle (Heinitz I)	Plattenkohle (Pilsener)	Braunkohle (Falkenau)
100 Thle. wasser- und aschenfreie Kohlensubstanz enthalten: N + O	7·36	7·29	8·98	10·92	10·92	9·41	9·26	12·07
N	1·64	1·55	1·23	1·55	1·50	1·15	1·81	0·61
O	5·72	5·74	7·65	9·37	9·42	8·26	7·45	11·46
Auf 100 Thle. wasser- u. aschenhaltige Kohle kommen: N	1·50	1·45	1·37	1·36	1·20	1·06	1·49	0·52
Cokeausbeute	71·4	74·2	68·5	63·3	62·7	68·3	56·3	40·5
N-Gehalt der Coke	1·35	1·37	1·39	1·22	1·37	1·24	1·00	0·58
also fixer N	0·96	1·02	0·95	0·77	0·86	0·85	0·56	0·23
also flüchtiger N	0·54	0·43	0·42	0·59	0·34	0·21	0·93	0·29
Auf 100 Thle. N kommen: fixer N	64	70	69	57	72	80	44	38
flüchtiger N	36	30	31	43	28	20	56	62
100 Kgr. Kohle geben: Ammoniak-Wasser Kgrm.	4·44	3·33	5·72	9·06	11·89	6·90	6·45	9·11
Ammoniak ohne Kalk Grm.	248	189	284	237	94	188	221	129
Ammoniak mit Kalk „	276	247	296	227	173	209	229	126
Ammoniak-Stickstoff ohne Kalk „	204	156	234	195	77	155	182	106
Ammoniak-Stickstoff mit Kalk „	226	203	244	186	142	171	188	103
100 Thle N. der Kohle geben NH_3-Stickstoff ohne Kalk §	13·6	10·8	17·4	14·2	6·4	14·8	12·4	20·7
mit Kalk §	15·2	14·0	17·9	13·8	11·9	16·2	12·7	19·9
Von 100 Th. flüchtigem N sind Ammoniak-Stickstoff: ohne Kalk	38	36	56	33	23	74	20	37
mit Kalk	42	47	58	32	43	81	20	36
Gesammtvertheilung des Stickstoffs:								
in Procenten der Kohle: N als NH_3 entwickelt ohne Kalk	0·204	0·156	0·234	0·195	0·077	0·155	0·182	0·106
N als NH_3 entwickelt mit Kalk	0·226	0·203	0·244	0·186	0·142	0·171	0·188	0·105
Stickstoff in der Coke	0·96	1·02	0·95	0·77	0·86	0·85	0·56	0·23
N als Rest unbestimmt ohne Kalk	0·336	0·274	0·186	0·395	0·263	0·055	0·748	0·184
N als Rest unbestimmt mit Kalk	0·314	0·227	0·76	0·404	0·198	0·039	0·742	0·187
in Procenten des Stickstoffs der Kohle: N als NH_3 entwickelt ohne Kalk	13·6	10·8	17·4	14·2	6·4	14·8	12·4	20·7
N als NH_3 entwickelt mit Kalk	15·2	14·0	17·9	13·8	11·9	16·2	12·7	19·9
N in der Coke	64·0	70·0	69·0	57·0	72·0	80·0	38·0	44·0
N als Rest unbestimmt ohne Kalk	22·4	19·2	13·6	28·8	21·6	5·2	49·6	35·3
N als Rest unbestimmt mit Kalk	20·8	16·0	13·1	29·2	16·1	3·8	49·3	36·1

Verlauf der Ammoniak-Production aus 150 Kgrm. Kohle in Grm. *a* ohne Kalk *b* mit Kalk	Westf. *a*	Westf. *b*	Engl. *a*	Engl. *b*	Schles. *a*	Schles. *b*	Böhm. *a*	Böhm. *b*	Sächs. *a*	Sächs. *b*	Saar *a*	Saar *b*	Platten *a*	Platten *b*	Braun *a*	Braun *b*
1. halbe Stunde	67·9	74·1	46·1	66·1	48·9	57·1	41·6	43·1	12·3	29·7	31·9	42·7	30·2	42·4	18·2	16·9
2. „ „	74·0	71·6	51·0	57·3	66·9	78·2	51·4	55·9	18·0	51·0	43·6	50·7	41·1	48·1	25·1	22·2
3. „ „	69·6	64·3	45·6	55·5	74·5	82·9	58·6	59·8	22·8	47·8	50·3	53·0	50·1	53·5	33·1	30·5
4. „ „	55·3	58·3	41·1	49·9	69·3	74·0	59·1	54·5	25·1	46·5	43·5	48·9	56·6	51·0	32·8	33·0
5. „ „	41·5	50·3	34·9	45·5	57·5	62·1	55·0	47·3	18·9	34·1	39·3	41·6	53·9	47·6	37·6	33·7
6. „ „	32·4	39·7	27·9	38·3	54·3	45·8	43·3	36·6	19·5	24·8	29·8	33·9	48·5	42·6	32·4	22·5
7. „ „	21·5	31·7	18·8	33·1	33·1	29·2	30·7	25·6	14·1	16·3	24·6	25·9	33·5	34·0	8·7	18·6
8. „ „	10·8	23·7	17·2	25·8	19·9	17·4	15·9	17·9	10·3	9·4	19·3	17·3	16·1	23·3	4·8	10·7

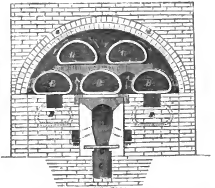
Die Darstellung des Leuchtgases geschieht durch trockene Destillation der Steinkohlen in hermetisch verschliessbaren Retorten. Diese bestanden früher aus Gusseisen, jetzt fast allgemein aus Chamotte, welche billiger dauerhafter und widerstandsfähiger gegen hohe Temperaturen ist. Die Retorten sind 2—3 Meter lang, 430—525 Millim. weit und 315—380 Millim. hoch, haben einen kreis- oder halbkreisförmigen, meistens jedoch ovalen Querschnitt und sind an dem einen Ende

geschlossen, am anderen offen. Das offene Ende hat einen verstärkten Rand, welcher zur Aufnahme von Schraubenbolzen und Muttern dient. Mittelst dieser wird ein gusseisernes, mit einem auf die Verstärkung genau passenden Flantsch versehenes Mundstück mit der Retorte verbunden. Die Fugen zwischen beiden werden gedichtet durch gewöhnlichen Eisenkitt [Gemisch aus z. B. 4 Kgrm. Eisenbohrspähnen, 60 Grm. Salmiak und 30 Grm. Schwefel, welchem man häufig noch Chamottemehl (500 Grm.) und feuerfesten Thon (500 Grm.) zusetzt]. Das Mundstück stellt eine Verlängerung der Retorte dar, hat genau oder beinahe denselben Querschnitt wie diese und ist durch einen Deckel verschliessbar. Als solchen verwandte man früher meistens eine abnehmbare, schmiede- oder gusseiserne Platte. Diese wurde an den Rändern zur Erzielung eines dichten Verschlusses mit feuchtem Lehm oder Thon bestrichen und durch eine mit Handhabe versehene Schraube, welche in einem mit dem Mundstücke verbundenen abnehmbaren Bügel steckte, fest angepresst. Jetzt sind die sogen. Selbstverschlüsse gebräuchlich (MORTON 1860), welche keines Dichtungskittes bedürfen. Der nicht abnehmbare, an einem horizontalen, mit dem Mundstücke verbundenen drehbaren Bügel befestigte Deckel hat innen eine scharfe, in einer Ebene liegende Kante, welche durch in excentrischen Zapfen drehbare Hebel gegen den abgehobelten Rand des Mundstückes gedrückt wird. An dem Mundstücke befindet sich oben oder etwas seitlich ein rohrförmiger Ansatz, in welchen das zur Fortleitung der Destillationsprodukte dienende Steigerohr passt.

Mehrere Retorten, auf kleineren Anstalten 5—7, auf grösseren 7—9 oder



(Ch. 212.)



(Ch. 213.)

sogar bis zu 12 oder 13, werden zusammen in einen Ofen so eingemauert, dass das Mundstück hervorragt. Fig. 212 und 213 zeigen einen Ofen älterer Construction mit Rostfeuerung, welcher 5 Retorten (*P* geschlossen, *B* geöffnet) enthält und durch Hinzufügung der unteren beiden punktirt angedeuteten Retorten in einen Siebener-Ofen verwandelt werden kann. Der durch eine Thüre verschliessbare Feuerraum *A* ist mit Rost *a*, Aschenfall *C* und Luftzuführung von *C* und *m* aus versehen. In demselben wird ein Theil der bei der Destillation der Kohle ent-

stehenden Coke vollkommen zu Kohlensäure verbrannt. Die Verbrennungsgase durchziehen den Ofen in der Richtung der Pfeile und verlassen ihn durch die Rauchcanäle *n*, welche zu dem für mehrere Oefen gemeinschaftlichen Schornstein führen. Die Destillationsprodukte gehen durch die Steigeröhren *D* zur Vorlage *G*. In den letzten Jahren wird statt der Rost- viel häufiger Generatorfeuerung angewandt. Die zu verfeuernde Coke ist hoch aufgeschichtet in einem Raum von meistens schachtförmiger Gestalt, Generator, welcher sich entweder unterhalb der Retorten in dem eigentlichen Ofen selbst befindet, oder von diesem getrennt, tiefer liegend, dicht davor. Der Generator verjüngt sich in der Regel nach unten und ist durch einen Rost oder Schlitz abgeschlossen. Die durch eine der beiden letzten Vorrichtungeu einströmende, sogen. primäre Verbrennungsluft verbrennt die unten liegende Coke zu Kohlensäure, diese wird aber in den oberen glühenden Cokeschichten wieder zu Kohlenoxyd reducirt. Meistens befindet sich unterhalb des Rostes oder Schlitzes noch ein Behälter mit Wasser, welches durch die von oben ausgestrahlte Wärme verdampft wird. Dieser Dampf kühlt den Rost oder Schlitz, trägt also zu dessen Erhaltung bei und gelangt mit der Luft in den Generator, wo er in den oberen Schichten sich mit der Coke in Wasserstoff und Kohlenoxyd umsetzt. Das Generatorgas, welches z. B. in den Berliner Anstalten folgende Zusammensetzung hatte: 2·90 $\%$ CO_2, 0·05 $\%$ O_2, 30·85 $\%$ CO, 6·40 $\%$ H_2, 0·35 $\%$ CH_4 und 59·45 $\%$ N_2, gelangt durch einen Canal zu ein oder zwei durch den ganzen Ofen hindurchgehende Schlitzen und trifft dort mit einer zur vollkommenen Verbrennung gerade genügenden Menge sogen. secundärer Luft zusammen, welche von der Aussenseite des Ofens aus durch Canäle mit gleichfalls schlitzförmigen Endungen eingeführt wird. Letztere Canäle laufen meistens im Zickzack hin und her und werden von den aus dem Retortenofen abziehenden Verbrennungs- oder Rauchgasen umspült, so dass die secundäre Luft einen Theil, bis zu 10 $\%$ vom Brennwerth der Coke, der sonst verloren gehenden Wärme aufnimmt und dem Ofen wieder zuführt. Trotz dieser Einrichtung, Regeneration, beträgt der Gesammtwärmeverlust noch 40 — 55 $\%$. Zuweilen wird die Regeneration auch noch zur Umwandlung von Wasser in Dampf verwandt [Münchener Generatorofen (29)], welcher mit der dann gleichfalls vorgewärmten primären Luft in den Generator strömt und dort in Folge seiner Zersetzung zur Herabminderung der Temperatur und des Wärmeausstrahlungsverlustes dienen soll. Ein auf diese Art erzeugtes Generatorgas hatte auf den Berliner Anstalten folgende Zusammensetzung: 9·50 $\%$ CO_2, 0·05 $\%$ O_2, 23·25 $\%$ CO, 12·95 $\%$ H_2, 0·85 $\%$ CH_4, 53·40 $\%$ N_2. Eine vermehrte Zufuhr von Wasserdampf ist besonders empfehlenswerth, wenn die Coke eine leichtflüssige, das Mauerwerk stark angreifende Schlacke giebt.

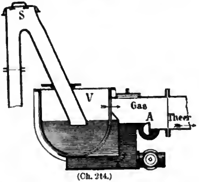
Die Generatoröfen gestatten gegenüber den Rostöfen in Folge des gleichmässig zuströmenden Generatorgases eine viel genauer zu regulirende Luftzufuhr, so dass die Rauchgase bei aufmerksamem Betriebe nur einen ganz geringen Ueberschuss von Luft oder Kohlenoxyd enthalten (z. B. 19·65 $\%$ CO_2, 0·25 $\%$ O_2, 0·25 $\%$ CO, 79·85 $\%$ N_2). Die Temperatur ist daher viel gleichmässiger, und die Wärmeverluste sind geringer und werden noch durch Anwendung der Regeneration vermindert. Während bei den gewöhnlichen Rostöfen zur Vergasung von 100 Kgrm. Kohle 20—25 Kgrm. Coke gebraucht werden, sind bei den Generatoröfen nur 12—16, nach einigen Angaben sogar nur 9—10 (?) erforderlich (30).

In Folge des Preisrückganges des bei der Gaserzeugung gewonnenen Theers wird häufig ein Theil desselben zur Unterfeuerung der Oefen verwandt. Der

Theer wird bei den Rostöfen durch einen Dampfstrahl fein zerstäubt mit oder ohne Beihülfe von Coke direkt zu Kohlensäure und Wasser verbrannt, bei den Generatoröfen werden dagegen die Verbrennungsprodukte des in der Nähe des Schlitzes oder Rostes in den Generator eingeführten Theers wieder in den oberen Cokeschichten reducirt (31). Durch 1 Kgrm. Theer sollen 1·6—2 Kgrm. Coke ersetzt werden können. Bei der Verwendung von Theer werden aber die Oefen und Generatoren sehr stark angegriffen, wahrscheinlich durch Bildung einer Stichflamme von hoher Temperatur.

Die Ladung oder Charge einer Retorte beträgt 100—150 Kgrm. Kohlen und darüber. Die Einführung derselben wird meistens durch geschicktes Einwerfen mit einer Kohlenschaufel bewirkt. Zuweilen wendet man auch eine Lademulde an, welche die Länge der Retorte hat und die ganze Charge fasst. Dieselbe wird gefüllt in die Retorte geschoben, umgedreht und leer wieder herausgezogen. Die Kohlen liegen in ziemlich gleich hoher Schicht in der Retorte und bleiben in derselben, nachdem diese sofort nach der Chargirung geschlossen ist, 3 bis 5, meistens 4 Stunden. Nach dieser Zeit wird die Retorte unter gleichzeitiger Anzündung der noch in geringer Menge entweichenden Gase geöffnet; die darin zurückgebliebene Coke wird mittelst einer langen Stange, welche mit einem hakenförmigen Ende versehen ist, herausgezogen und entweder in eisernen Karren auf den Dämpferplatz gefahren und mit Wasser abgelöscht oder direkt zur Heizung der Oefen verwandt. Zum Laden und Ziehen der Retorten hat man häufiger Maschinen zu benutzen versucht; dieselben haben jedoch wenig Eingang gefunden. Um eine zu starke Abkühlung des Ofens zu vermeiden, wird immer nur die halbe Anzahl seiner Retorten zu gleicher Zeit chargirt.

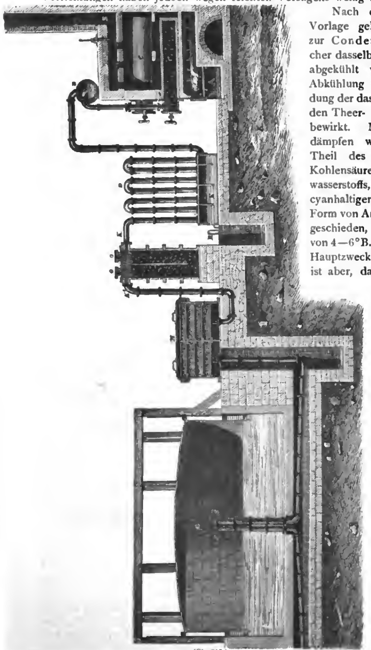
Das in den Retorten entwickelte Rohgas gelangt durch Steigeröhren *D* (Fig. 213), welche 150—180 Millim. weit sind und sich oben zuweilen bis aut 125 Millim. verjüngen und durch das Sattelrohr *S* (Fig. 214) in die auf dem Ofen ruhende, horizontale, rohrartige Vorlage oder Hydraulik. Dieselbe ist für mehrere Oefen gemeinschaftlich, hat einen U-förmigen, selten kreisförmigen Querschnitt, 40—45 Centim. Höhe und ist aus Schmiedeeisen, seltener Gusseisen hergestellt. Sie hat den doppelten Zweck, die aus den Retorten übergehenden Destillationsprodukte aufzunehmen und als hydraulischer Verschluss für die von den Retorten kommenden Steigeröhren zu dienen. Dieser Verschluss ist erforderlich, damit nach dem Oeffnen der Retorte weder das Gas rückwärts entweichen, noch Luft in die Vorlage und die folgenden Betriebsapparate eintreten kann. Zu dem Zwecke taucht das Rohr *S* in die in der Vorlage aus dem Gase sich abscheidenden flüssigen Destillationsprodukte, Theer und Ammoniakwasser, ein und zwar 20—30 Millim. bei vorhandenem und 50—75 Millim. bei fehlendem Exhaustorbetrieb. Damit die Vorlage stets nur bis zu einer bestimmten Höhe mit Flüssiggefüllt ist, ist am Ende eine Abflussvorrichtung angebracht, welche meistens in das das Gas weiter führende Betriebsrohr mündet. In Fig. 214 wird Theer und Ammoniakwasser durch die Oeffnung *O* abgeführt, steigt wieder nach oben und fliesst über den zur Regulirung des Niveaus in *V* dienenden Stellhahn *A*, welcher aus einem in den Boden des Abgangsrohrs eingelassenen halbirten Hahnküke besteht.



(Ch. 214.)

Da in Folge des Durchdringens der Gase durch die Sperrflüssigkeit ein Wachsen und Fallen des Druckes in der Retorte eintritt nnd ein erhöhter Druck die Zer-

setzung der Gase begünstigt, so hat man vielfach versucht, durch besondere Vorrichtungen die Tauchung jedes einzelnen Steigerohres während der Destillationszeit aufzuheben und nach Beendigung derselben wieder herzustellen (32), derartige Vorrichtungen haben jedoch wegen leichten Versagens wenig Eingang gefunden.



(Ch 215.)

Nach dem Passiren der Vorlage gelangt das Rohgas zur Condensation, in welcher dasselbe bis zu 10—12° C. abgekühlt wird. Durch die Abkühlung wird die Abscheidung der das Gas verunreinigenden Theer- und Wasserdämpfe bewirkt. Mit den Wasserdämpfen wird zugleich ein Theil des Ammoniaks, der Kohlensäure, des Schwefelwasserstoffs, der schwefel- und cyanhaltigen Verbindungen in Form von Ammoniakwasser abgeschieden, welches eine Stärke von 4—6°B. und mehr hat. Ein Hauptzweck der Condensation ist aber, dass die theerartigen Bestandtheile möglichst vollständig entfernt werden und das Gas eine für die folgenden Processe passende niedrige Temperatur erhält. Die Condensatoren haben entweder nur Luftkühlung oder zweckmässig noch Wasserkühlung dazu, weil letztere leicht die Erreichung einer bestimmten Temperatur gestattet. Bei der Luftkondensation passirt das Gas einen langen Weg aus gusseisernen Röhren und giebt dabei seine Wärme an die umgebende Luft ab. Gewöhn-

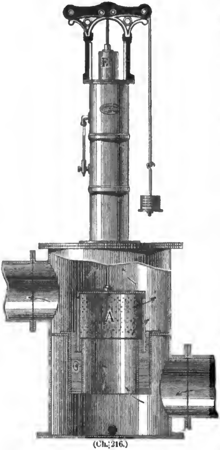
lich steht eine Reihe dieser Röhren auf einem gusseisernen Kasten, *E* (Fig. 215), welcher durch nicht ganz bis zum Boden reichende Querwände getheilt ist. Je zwei Röhren sind oben durch ein Bogenstück verbunden, die einzelnen Röhrenpaare stehen vermittelst der einzelnen Abtheilungen des Kastens mit einander in Verbindung. Die Condensationsprodukte sammeln sich in dem Kasten *E* und fliessen unten, nicht durch dic Querwände gehindert, durch das heberartig gekrümmte Rohr *H* in die gemauerte Cisterne *Q* ab. Aus dieser werden sie in Trennbottiche gepumpt, in denen sie sich nach einiger Zeit in Theer und Ammoniakwasser scheiden. Nach dem Vorgange von Kirkham hat man auch, um die abkühlende Oberfläche zu vergrössern, statt der einfachen Condensationsröhren doppelte Röhren angewandt, bei welchen das Gas sich in dem ringförmigen Raum zwischen beiden Cylindern bewegt, während durch den inneren Cylinder die Luft frei hindurchstreicht. Bei den Wassercondensatoren, welche in der Regel auf grösseren Anstalten durchgängig angewandt werden, sind die Condensationscylinder, welche 4—6 Meter und mehr hoch sind und einen Durchmesser von 600—1000 Millim. haben, innen mit einer Anzahl durchgehender Röhren versehen, welche von Wasser durchflossen und von dem Gase umspült werden. Mehrere dieser Cylinder sind zu einem Condensationssystem derartig verbunden, dass das Gas oben aus dem einen Cylinder durch ein weites Verbindungsrohr, welches nur von der umgebenden Luft gekühlt wird, ab- und unten in den andern Cylinder eingeleitet wird, während derselbe Wasserstrom das ganze System durchfliesst. Letzterer tritt ein bei dem Cylinder, welchen das Gas zuletzt, also im kältesten Zustande passirt, und tritt aus bei dem Cylinder, in welchen das heisse Gas zuerst gelangt. Unter jedem einzelnen Cylinder befindet sich ein Kasten zur Aufnahme der condensirten Flüssigkeiten. Die Wirkung der Condensatoren hängt ab von der Länge der Zeit, welche das Gas gebraucht, dieselben zu passiren. Die gesammte Kühlfläche soll betragen für 1000 Cbm. Maximalproduction in 24 Stunden bei Luftkühlung 18—20 □ Meter, bei Luft und Wasserkühlung die Hälfte; der Wasserverbrauch beträgt in letzterem Falle 1·5—3·0 Cbm. für 1000 Cbm. Gas.

Nach dem Verlassen der Condensatoren enthält das Gas noch mechanisch suspendirt eine Menge feiner Theer- und Wasserbläschen. Zur Entfernung derselben eignet sich vorzüglich der Apparat von Audouin und Pelouze, welcher eine sehr grosse Verbreitung gefunden hat (Fig. 216). Das Gas, welches den durch die Pfeile angezeigten Weg verfolgt, durchdringt eine unten offene Glocke *A* von drei Plattenreihen, welche mit Löchern von rechteckigem Querschnitt versehen sind. Die Löcher sind derartig angeordnet, dass dem Loch der einen Platte die feste Wand der andern gegenübersteht; die Löcher der zweiten Platte sind zur Vermeidung von Verstopfungen grösser wie die der beiden andern. *A* taucht behufs hydraulischen Abschlusses in die mit Theer gefüllte Tasse *G* und ist oben durch eine Stange mit der selbstthätigen Regulirung *E* verbunden. Dieselbe besteht aus einer Blechglocke, welche gleichfalls zum hydraulischen Abschluss in eine Tasse taucht. Steigt oder fällt die durchströmende Gasmenge und somit auch der Druck derselben, so heben oder senken sich Glocke *A* und *E*, und es wird dem Gase eine grössere oder geringere Durchgangsfläche geboten. Die Wirkung des Apparates beruht darauf, dass sich das Gas an den Wandungen der Platten stösst, und in Folge dessen sich die nebelförmigen Theer- und Wasserbläschen zu Tropfen verdichten und fast vollständig abgeschieden werden.

Das Gas gelangt hierauf in die Scrubber *O* (Fig. 215), welche vorzugsweise die Entfernung des Ammoniaks bewirken sollen. Die Scrubber sind meistens

Digitized by Google

aufrecht stehende, aus gusseisernen Platten zusammengesetzte Gefässe von beträchtlicher Höhe, 3—20 Meter, und von verhältnissmässig geringer Grundfläche, welche viereckig oder besser rund oder polygonal ist, mit einem Durchmesser von 1—3 Meter. In denselben soll das Gas mit einer möglichst grossen Oberfläche in Berührung kommen, welche mit einer das Ammoniak absorbirenden Flüssigkeit, dünnes Ammoniakwasser oder Brunnenwasser, benetzt wird. Sie sind daher mit durchlöcherten Blech- oder Holzböden, in 0·15—0·20 Meter Entfernung über einander liegend, versehen. Ganz gut bewähren sich auch hölzerne Rosten oder Horden aus 10—15 Centim. hohen, 1—1·5 Centim. starken und 1—1·5 Centim. von einander entfernten Stäben. Seltner verwendet man als Füllung Coke, Steinbrocken, Reisig u. s. w., weil diese durch den im Gase noch vorhandenen Theer leicht verschmiert werden. Die Absorptionsflüssigkeit wird oben in den Scrubber eingeführt, unter möglichst gleichmässiger Vertheilung über den ganzen Querschnitt. Man erreicht dies, indem man z. B. die Flüssigkeit unter starkem Drucke in einem feinen Strahle gegen ein Blech spritzt und so zerstäubt, oder indem man dieselbe aus rotirenden Röhren mit feinen Ausströmungsöffnungen ausfliessen lässt. Das Gas geht zweckmässig durch 2 hinter einander liegende Scrubber, unten in dieselben eintretend; den ersten berieselt man mit dem dünnen in der Vorlage abgeschiedenen Ammoniakwasser. Dieses hat eine Stärke von 1·5—2·5° B., wirkt noch ziemlich stark absorbirend auf das Ammoniak und wenig oder fast gar nicht auf die lichtgebenden Dämpfe und Gase des Leuchtgases. Es ist dann das aus diesem Scrubber abfliessende Ammoniakwasser stark, meistens 4—5° B., und gut zum Verkauf oder zur Verarbeitung auf Ammoniaksalze geeignet. Den zweiten Scrubber berieselt man mit einer geringen Menge reinen Brunnenwassers, um das Ammoniak bis auf einen geringen Rest zu entfernen. Dieser beträgt bei guter Scrubberthätigkeit 1—10 Grm. in 100 Cbm., während der Gehalt an Ammoniak vor den Scrubbern ca. 200—400 Grm. ist. Zuweilen ist auch eine ganze Reihe auf einander folgender Scrubber vorhanden. Das Berieselungswasser wird dann in den letzten Scrubber eingeführt, und das aus diesem abfliessende Wasser auf den vorgehenden gepumpt u. s. w.; das schwächste oder am wenigsten ammoniakalische Wasser begegnet also dem reinsten Gase und das stärker werdende Wasser dem mehr ammoniakhaltigen



(Ch. 216.)

Digitized by Google

Gase. Die Grösse der Scrubber soll 2·5—5 Cbm. Rauminhalt betragen pro 1000 Cbm. Maximalgasproduction in 24 Stunden.

Neuerdings sind vielfach liegende Scrubber in Anwendung gekommen. Der Standard Washer-Scrubber von Hulett, Kirkham und Chandler ist durch Querwände in verschiedene Kammern getheilt. In jeder derselben befindet sich eine Anzahl siebartig durchlöcherter, verbundener Eisenbleche, welche durch eine durchgehende Welle in Umdrehung versetzt und dabei von dem in der unteren Hälfte der Kammern befindlichen Wasser benetzt werden. Letzteres wird in die letzte Kammer, wo das Gas austritt, eingeleitet und gelangt durch Ueberlauf von einer zur andern Kammer nach vorn zum Eintritt des Gases. Das Gas durchströmt nach einander die einzelnen Kammern und die in denselben vorhandenen Siebbleche.

Ausser dem Ammoniak wird auch mit diesem ein Theil der Kohlensäure und des Schwefelwasserstoffs als Ammoniumcarbonat, resp. Sulfhydrat abgeschieden. Zuweilen bemerkt man dagegen eine Vermehrung des Schwefelwasserstoffs, hervorgerufen durch die Zersetzung von Schwefelkohlenstoff und Bildung von Rhodanammonium.

Der Exhaustor oder Sauger wird angewandt, um den Druck des Gases, erzeugt durch den Widerstand beim Passiren der einzelnen Betriebsapparate, zu überwinden. In der Retorte würde dieser Druck eine starke Höhe erreichen und dort Veranlassung zu, die Leuchtkraft des Gases vermindernden Zersetzungen geben, oder das Entweichen von Gas durch die Poren und Undichtheiten der Retorte begünstigen. Der Exhaustor saugt das Gas an und drückt es durch die folgenden Apparate weiter.

Bei dem Kolbenexhaustor wird durch eine Dampfmaschine ein Kolben hin und her bewegt und saugt das Gas auf je einer Seite abwechselnd an oder drückt es weiter, nachdem durch Bewegung von an dem Cylinder angebrachten Schiebern oder Ventilen das Saugerohr und Druckrohr entsprechend geöffnet oder geschlossen ist. Der Körting'sche Dampfstrahlexhaustor ist nach dem Princip der bekannten Wasserstrahlpumpen konstruirt, nur dass hier statt eines Wasserstrahls ein Dampfstrahl wirkt. Derselbe erfordert aber die weitere Anbringung eines Condensators, um die Wasserdämpfe zu verflüssigen. Bei dem Beale'schen Exhaustor ist in einem liegenden cylindrischen Gefässe ein zweiter, kleinerer Cylinder excentrisch, nahe dem Boden in den Endflächen des ersteren gelagert und wird durch eine Dampf- oder Gaskraftmaschine in Umdrehung versetzt. In demselben schieben sich zwei Platten in entgegengesetzter Richtung, die Wandungen des Gehäuses berührend, so hin und her, dass sie den Raum des Exhaustors in der Achsenrichtung in zwei Theile theilen. Durch die Umdrehung der Platten wird das Gas aus einem Rohre an der einen Seite des äusseren Cylindermantels angesaugt und durch ein Rohr an der entgegengesetzten weiter gedrückt.

Die Exhaustoren werden aufgestellt entweder zwischen den Condensatoren und Scrubbern, oder zwischen den Scrubbern und Vorreinigern, oder endlich, namentlich der Körting'sche Exhaustor, zwischen der Vorreinigung und Reinigung.

Da die Gasproduction in ihrem Verlaufe fortwährenden Schwankungen unterworfen ist, der Exhaustor aber nur genau das producirte Gasquantum wegschaffen soll, da sonst leicht entweder Luft angesaugt, oder Drucksteigerungen eintreten könnten, so ist mit demselben ein Regulator zu verbinden. Dieser besteht aus einer hydraulisch abgeschlossenen, schwimmenden, durch Gegen-

gewichte balancirten Glocke, deren Inneres mit dem Saugerohr des Exhaustors in Verbindung steht. Fällt oder steigt der Druck im Saugerohr, so ändert sich auch dem entsprechend der Stand der Glocke. Die Bewegung der letzteren wird auf eine Drosselklappe in der zur treibenden Maschine führenden Dampfleitung übertragen oder auf ein Ventil in einem den Exhaustor umgehenden Rohr, welches das Sauge- und Druckrohr mit einander verbindet. Im ersten Falle wird der Dampfzufluss und die Geschwindigkeit des Exhaustors verändert, im zweiten Falle wird das zuviel angesaugte Gas durch das Umgehungsrohr aus dem Druckrohr zum Saugerohr zurückgeführt und noch einmal durch den Exhaustor geschickt. Beide Arten der Regulirung sind häufig mit einander verbunden. Ausserdem ist noch ein By-Pass vorhanden, welcher in Thätigkeit tritt, wenn der Exhaustor durch einen Zufall stehen bleibt und der Gasdruck vor demselben wächst. Durch den vermehrten Druck wird ein Ventil oder eine Klappe in einem Saug- und Druckrohr verbindenden Umgehungsrohre selbstthätig gehoben und dem Gase mit Umgehung des Exhaustors ein freier Durchgang gewährt. Von S. Elster und J. Pintsch sind beide Apparate, Regulator und By-Pass, durch eigenthümliche Anordnung eines Ventils zu einem einzigen Apparate, dem By-Passregulator, combinirt worden, welcher beide Functionen gleichzeitig vollführt.

Das Gas enthält nach dem Exhaustor noch eine geringe Menge theeriger Bestandtheile, welche, da sie den weiteren Reinigungsprocess erschweren würden, in dem Vorreiniger entfernt werden. Derselbe ist ein aus gusseisernen Platten zusammengesetzter Kasten (s. *M*, Fig. 215), welcher oben offen und dort mit einer aussen ringsum laufenden, mit Wasser gefüllten Rinne, der Tasse, umgeben ist. Diese bildet den hydraulischen Verschluss für einen aus Eisenblech genieteten, durch T- oder Winkeleisen verstärkten Deckel, welcher in diese Tasse hineinpasst. In dem Vorreiniger befinden sich 3—6 Rostlagen in einer gewissen Entfernung übereinander. Die Rostlagen bestehen aus 40—50 Millim. hohen und 12—15 Millim. breiten Holzstäben, welche, an je 2 Stellen durch gleich hohe, aber nur 50—70 Millim. lange und 6—8 Millim. breite Holzstäbe von einander getrennt an diesen 2 Stellen durch durchgehende Eisenstangen zusammengehalten wesden. Das Gas tritt am Boden des Vorreinigers ein, strömt nach oben bis unter den Deckel und wird von dort durch einen innen, seitlich am Reiniger-Gehäuse angebrachten Canal wieder nach unten zum Gasausgangsrohre geleitet (in der Figur abweichend gezeichnet). Auf der untersten Rostlage des Vorreinigers befindet sich meistens grobe Cokeasche, auf den darüberliegenden Sägemehl. Der geringe Rest Theer im Gase wird durch diese Substanzen mechanisch zurückgehalten.

Das im Gase nach den Scrubbern noch vorhandene Ammoniak hat man verschiedentlich durch verdünnte Schwefelsäure, welche von einem lockeren Materiale, Infusiorenerde, Sägemehl u. s. w., aufgesaugt ist, oder durch trockenes Superphosphat absorbirt. Diese Materialien werden in ähnlichen Kästen wie die Vorrreiniger angewandt. Wirken jedoch die Scrubber gut, so ist es nur von wenig Vortheil, ein solches Verfahren zu gebrauchen. Die weitere Behandlung des Gases bezweckt hauptsächlich, Schwefelwasserstoff und zuweilen auch Kohlensäure zu entfernen. Dies geschieht in der sogen. Reinigung.

Als Schwefelwasserstoff und zugleich auch noch Kohlensäure absorbirendes Material wandte man zuerst Kalkmilch an, durch welche das Gas hindurchgepresst wurde. Später ging man zu dem festen Calciumhydrat über. Gebrannter Kalk wird so weit abgelöscht, dass er eine lockere, feuchte Masse bildet, und dann in Gefässen ähnlich den oben beschriebenen Vorreinigern, auf den

Digitized by Google

einzelnen Rostlagen in einer Höhe von 8—10 Centim. sorgfältig ausgebreitet. Ist die Masse nach längerem Gebrauche nicht mehr absorptionsfähig, so besteht sie ungefähr aus 50§ und mehr $CaCO_3$, 25§ $Ca\binom{SH}{OH}$, 20§ $Ca(OH)_2$; der Rest enthält die thonigen Bestandtheile des Kalkes, Cyanverbindungen und Schwefelammonium. 100 Cbm. Gas erfordern je nach der Menge des Schwefelwasserstoffs und der Qualität des Kalkes 8—12 Kgrm. ungelöschten Kalk zur Reinigung. Für die ausgenutzte Masse war jedoch nur wenig Verwendung (Beizmittel für Gerbereien, Düngemittel) und häufte sich dieselbe meistens in lästiger Weise an. Besser bewährte sich die LAMING'sche Masse, welche bereitet wird durch Vermischen von 1 Thl. CaO, 1 Thl. Sägemehl mit 1 Thl. Eisenvitriol in Wasser gelöst (oder mit 2 Thln. trockenem Eisenchlorid). Aus dem Eisenvitriol wird dabei Eisenoxydul abgeschieden, welches sich sehr bald an der Luft zu Eisenoxyd oxydirt. Bald erkannte man, dass die Wirkung der Masse nur durch Eisenoxyhydrat hervorgerufen wird, und der Kalk, welcher in Sulfat umgewandelt wird, keine Rolle dabei spiele. Man ging daher zu unvermischtem Eisenoxydhydrat über, wie es in der Natur in Form von Raseneerz vorkommt. Bei der Einwirkung des unreinen Gases tritt der durch die folgende Gleichung (unter Weglassung des Hydratwassers im Eisenoxyd) dargestellte Prozess ein (33):

$$Fe_2O_3 + 3SH_2 = Fe_2S_3 + 3H_2O,$$

und in geringerem Maasse

$$Fe_2O_3 + 3SH_2 = 2FeS + S + 3H_2O.$$

Bringt man die nicht mehr wirksame Masse aus dem Reiniger heraus, setzt sie in dünner Lage auf dem Regenerirboden der Einwirkung der Luft aus unter zeitweisem Umschaufeln, so wird sie regenerirt und wieder wirksam, da eine Rückbildung zu Eisenoxydhydrat eintritt:

$$Fe_2S_3 + 3O = Fe_2O_3 + 3S \text{ und } 2FeS + 3O = Fe_2O_3 + 2S.$$

Damit das nöthige Wasser zur Hydratbildung vorhanden ist, muss die Masse beim Regeneriren durch Bespritzen feucht gehalten werden. Je sorgfältiger die Regeneration ausgeführt wird, eine desto grössere Wirksamkeit behält die Masse, so dass diese bei 8—9 maliger Regeneration auf 50—55§ Schwefelgehalt gebracht werden kann. Es ist in diesem Falle aber erforderlich, dass das Gas möglichst theer- und ammoniakfrei in die Reiniger tritt, da sonst die Eisentheilchen durch die Theer- und Ammoniaksalze umhüllt und in der Wirkung geschwächt werden. Ausser dem Schwefelwasserstoff wird auch noch Cyan absorbirt und in Berlinerblau übergeführt; ferner wird Ammoniak mechanisch zurückgehalten als Carbonat, Sulfhydrat oder Sulfocyanat. Erstere beide gehen bei der Regeneration theilweise in Sulfat über oder verflüchtigen sich.

Das Raseneerz wird in Gefässen, ähnlich den Vorreinigern, angewandt in einer Höhe von 18—20 Centim. auf den einzelnen Rostlagen. Man versetzt dasselbe behufs Auflockerung meistens mit Sägemehl. Mehrere Reinigergefässe, gewöhnlich 4, sind durch passende Rohrleitung und Hähne derartig zu einem System verbunden, dass das Gas zuerst in den Reiniger tritt, welche die am längsten gebrauchte, also unwirksamste Masse enthält und zuletzt in den Reiniger mit der frischesten und wirksamsten. Lässt der vorletzte Reiniger Schwefelwasserstoff unabsorbirt hindurchgehen, so wird der erste Reiniger ausgeschaltet und der zweite wird zum ersten. Während dessen wird der ausgeschaltete Reiniger mit neuer oder regenerirter Masse beschickt und nach der Füllung als letzter eingeschaltet.

Die Regeneration wird auch häufig in der Weise ausgeführt, dass man die Masse nicht aus dem ausgeschalteten Reiniger heraus bringt, sondern in den letzteren mittelst eines Dampfstrahlgebläses Luft einbläst. Man hat auch den Vorschlag gemacht, die Regeneration während des Gasdurchganges eintreten zu lassen, indem man dem Gase an einer Stelle zwischen der Reinigung und Vorlage durch eine Gasuhr eine gemessene, etwas überschüssige Menge Luft oder besser Sauerstoff zuführt. Das Eisenoxyd würde dann nur als Sauerstoffüberträger wirken, ohne dass die Reiniger behufs der Regeneration ausgeschaltet zu werden brauchten. Ist z. B. der Schwefelwasserstoffgehalt vor der Reinigung 0·5 Vol.-§, so würde ein Zusatz von 0·25 Cbm. Sauerstoff oder 1·25 Cbm. Luft auf 100 Cbm. Rohgas ausreichen. Bei Anwendung von Luft würde der Stickstoffgehalt des reinen Gases etwas erhöht, und dadurch die Leuchtkraft um eine geringe aber kaum in Betracht kommende Grösse geschädigt werden. Dieser Vorschlag ist von OGDEN in BLACKBURN (34) praktisch ausgeführt worden.

Eine wegen schwacher Wirkung nicht mehr benutzte Reinigungsmasse der Berliner Gaswerke hatte folgende Zusammensetzung: 51·25§ S, 4·49§ Fe_2O_3, 3·73§ FeO, 14·00§ Berliner

Digitized by Google

blau, 4·87 % $(NH_4)_2SO_4$, 0·39 % $(NH_4)CyS$, 15·97 % Holz und Hydratwasser, 4·29 % Sand und Thon, 1·01 % P_2O_5, CaO u. s. w.

Häufig bessert man nicht mehr wirksame Masse nach dem DEIKE'schen Verfahren auf, indem man Eisendrahtspähne zusetzt, welche sich mit dem Schwefel verbinden; das Schwefeleisen oxydirt sich nach längerer Einwirkung der Luft zu Eisenoxydhydrat. Ein besonderer Vortheil ist jedoch mit diesem Verfahren nicht verbunden, da man eine grosse Menge wenig wirksamer Masse erhält.

Die ausgebrauchte Masse wird von den chemischen Fabriken auf Ammoniaksalze, Cyanverbindungen, Schwefel oder schweflige Säure für Schwefelsäurefabrikation verarbeitet, und deckt durch ihren Verkaufspreis häufig reichlich die Anschaffungskosten des Rasenerzes und des in der Reinigung verbrauchten Arbeitslohnes.

Statt des Raseneres hat man Braunstein empfohlen, jedoch wirkt das Mangansuperoxyd langsamer und regenerirt schlechter.

Bei dem jetzt fast allgemein angewandten Eisenreinigungsverfahren wird die Kohlensäure nicht aus dem Gase entfernt. Da dieselbe weiter keinen Schaden verursacht, als eine Herabminderung der Leuchtkraft, so ist es meistens vortheilhafter, durch ein weniger starkes Abtreiben der Kohlen ein an Lichtgebern reicheres Gas herzustellen, als die Kohlensäure besonders zu entfernen. Ist letzteres erforderlich, z. B. in Folge contractlicher Bedingungen, so muss man zu diesem Zwecke nach den Eisenreinigern noch Kalkreiniger anwenden.

Schwefelkohlenstoff und andere noch nicht näher bekannte organische Schwefelverbindungen des Gases lassen sich kaum oder nur sehr schwer entfernen. Zur Absorption des Schwefelkohlenstoffs hat man verschiedentlich Calciumsulfhydrat, d. h. mit Schwefelwasserstoff gesättigte Kalkreinigungsmasse gebraucht, welche Sulfocarbonat damit bildet; die Wirkung ist jedoch keine sehr sichere. Ein Theil des Schwefelkohlenstoffs wird, wie schon oben erwähnt, in den Scrubbern zersetzt.

Der schon ziemlich alte Gedanke, das Rohgas von Schwefelwasserstoff, Kohlensäure und Cyan durch das bei der Gasbereitung als Nebenprodukt gewonnene Ammoniakwasser zu befreien, wurde zuerst von HILLS (35) praktisch ausgeführt, welcher das Gaswasser in einem Kessel auf ca. 90° erwärmte. Bei dieser Temperatur entweichen Schwefelwasserstoff und Kohlensäure, mit etwas Ammoniak zusammen, während in dem Wasser das kaustisch gewordene Ammoniak zurückbleibt. Das noch nicht behandelte Gaswasser gelangt durch eine mit dem Kessel verbundene scrubberartige Vorrichtung in beständigem Strome, wobei es das verflüchtigte Ammoniak wieder aufnehmen soll, in den Kessel, fliesst, regenerirt und zur Aufnahme der Verunreinigungen des Gases geeignet, in gleichem Strome aus diesem wieder ab und wird dann zur Berieselung der vom Gase durchströmten Scrubber verwandt. Das Verfahren wurde jedoch wegen der stattfindenden Verluste an Ammoniak wieder aufgegeben. Mehr Aussicht auf Erfolg verspricht das CLAUS'sche (36) Verfahren, welches seit mehreren Jahren versuchsweise, und, wie behauptet wird, sicher wirkend, in Birmingham in Gebrauch ist und auf einem ähnlichen Prinzipe wie das von HILLS beruht, mit dem Unterschiede, dass nicht Ammoniakwasser, sondern gasförmiges Ammoniak zur Reinigung gebraucht wird. Die Anlage zerfällt in die aus 5 Thürmen bestehende Gasreinigung und in die Zersetzungsvorrichtung für das Gaswasser. Bei letzterer wird in einem scrubberartigen Thurme eine Lösung von hauptsächlich kohlensaurem Ammoniak, welche man auf nachstehende Weise aus dem Gaswasser erhält, auf ca. 90° erhitzt, wodurch die Kohlensäure sich verflüchtigt und in einem andern Scrubber aus dem herabrieselnden Gaswasser Schwefelwasserstoff austreibt und dieses in eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak umwandelt, welche auf den Erhitzungsscrubber gepumpt wird. Mit dem Schwefelwasserstoff entweicht die überschüssige Kohlensäure und etwas Ammoniak. Dieses Gasgemisch wird in einem weiteren Scrubber mit Wasser behandelt, und dort eine Lösung von kohlensaurem Ammoniak mit ca. 20 % Ammoniak erhalten; oder man leitet das Gasgemisch in Schwefelsäure und gewinnt Ammoniumsulfat. Das hier entweichende Gas, Schwefelwasserstoff und Kohlensäure wird auf Schwefel verarbeitet, indem man dasselbe mit der erforderlichen Menge Luft über erhitztes Eisenoxyd leitet, welches die Umwandlung des Schwefelwasserstoffs in Schwefel und Wasser bewirkt. Mit der in dem Erhitzungsscrubber erhaltenen Lösung, welche ca. $\frac{1}{4}$ des Ammoniaks als freies enthält, das übrige an Kohlensäure und nicht flüchtige Säuren, hauptsächlich Cyanwasserstoff,

Digitized by Google

Schwefelcyanwasserstoff, Chlorwasserstoff gebunden, wird ein weiterer Scrubber, Destillationsscrubber, berieselt, in den unten ein offener Dampfstrahl einströmt. Es entweicht das freie Ammoniak, dieses wird in einem Condensator gekühlt, um die Wasserdämpfe zu verflüssigen, welche in den Destillationsscrubber zurückfliessen, und gelangt dann mit dem Rohgase zusammen in den zweiten der fünf Gasreinigungsscrubber. Die aus dem Destillationsscrubber abfliessende Flüssigkeit, welche das flüchtige Ammoniak verloren hat und nur noch das an Cyan und Schwefelcyan gebundene enthält, durchläuft darauf nacheinander, bei dem letzten beginnend, sämmtliche Gasreinigungsscrubber und nimmt aus dem ihm begegnenden Gase Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Cyan und Schwefelcyan mit Ammoniak verbunden auf, sowie auch den Ueberschuss der letzteren. Die schliesslich aus dem ersten Scrubber abfliessende Flüssigkeit wird wieder den Zersetzungsapparaten zugeführt. Hat die sonst zur Berieselung der Gasreinigungsscrubber dienende Flüssigkeit sich bis zu einem gewissen Maasse mit Cyanverbindungen angereichert, so wird sie auf diese verarbeitet. Die im Gase enthaltenen organischen Schwefelverbindungen sollen bei diesem Processe durch die Einwirkung des Ammoniaks, resp. Schwefelammoniums, stark vermindert werden.

Um bei dem gewöhnlichen Eisenreinigungsprocess das Cyan besonders zu gewinnen, leitet KNUBLAUCH (D. R. P. No. 41930 vom 18. 8. 1887) das Gas vor dem Eintritt in die Reinigung in eine alkalische oder erdalkalische Lösung, in welcher Eisenoxyd suspendirt ist. Nach Sättigung mit Kohlensäure, resp. Schwefelwasserstoff, soll nur Cyan aufgenommen werden, welches sich mit dem Eisen direkt verbindet.

Das gereinigte Leuchtgas wird durch einen Stationsgasmesser, welcher nach dem Princip der gewöhnlichen Gasuhren construirt ist, gemessen und dann in einem Gasbehälter aufgesammelt. Letzterer (siehe *G*, Fig. 215) besteht aus einer aus Eisenblechen zusammengenieteten Glocke, welche in ein mit Wasser gefülltes ringförmiges Bassin aus Mauerwerk, Beton, Guss- oder Schmiedeeisen ihrer ganzen Höhe nach eintaucht. Wird durch das unter die Glocke mündende Gaszuführungsrohr *S* Gas eingeleitet, so steigt durch den Druck des Gases die Glocke und wird durch an ihr befindliche Rollen, welche in Führungsgerüste eingreifen, gerade nach oben geführt. Um eine grosse Tiefe der Bassins zu vermeiden und doch dem Gasbehälter eine grosse Höhe geben zu können, hat man die zwei- und dreifachen Teleskopbehälter angewandt. Die Glocke schiebt sich in einen Cylinder hinein und hebt dann diesen vermittelst der an ihrem Ende angebrachten, mit Wasser gefüllten Tasse von nebenstehender Gestalt, Fig. 217. Mit dem Gasbehälter ist eine Scala verbunden, welche den Stand des Gasbehälters und somit des Gasinhaltes zeigt. Die Gasbehälter haben bis zu 35000 Cbm. und mehr Inhalt und sollen mindestens 50% der gesammten Tagesproduktion fassen.

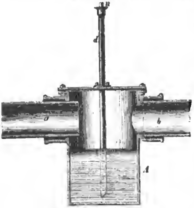
(Ch. 217.)

Der Gasbehälter dient nicht nur zum Aufsammeln, sondern auch zum Befördern des Gases an den Verbrauchsort. Wird das Eingangsrohr desselben geschlossen und das Ausgangsrohr *S'* geöffnet, so strömt das Gas in Folge des durch das Gewicht der Glocke ausgeübten Druckes durch dieses Rohr aus in die zum Verbrauchsorte führenden Vertheilungsröhren, Strassenleitung. Da der Druck des Gases je nach dem Stande der Behälterglocke ein verschiedener und stärker ist, wie am Verbrauchsort erforderlich, so muss der Druck, resp. die Menge des von der Gasanstalt weggehenden Gases durch einen Druckregulator entsprechend dem Verbrauch regulirt werden. Das vom Gasbehälter kommende Ausgangsrohr mündet unter eine durch variable Gewichte zu belastende, in einen mit Wasser gefüllten Ring eintauchende Glocke. Die Mündung des Ausgangsrohres erweitert sich oben und ist dort von einer Platte mit kreisförmigem Ausschnitt bedeckt. In diesen Ausschnitt hängt ein mit der Spitze nach oben gekehrter Ventilkegel hinein, welcher mit der Decke der Glocke durch eine Stange fest ver-

Digitized by Google

bunden ist. Je nach der Belastung der Glocke steht diese höher oder tiefer, und mit ihr wird dann durch den Regulirungskegel die Ausströmungsöffnung verringert oder vergrössert. Steigt nun durch irgend eine Ursache der Druck des einströmenden Gases, so wird die Glocke mehr gehoben, und die Ausströmungsöffnung verkleinert; fällt der Druck, so sinkt auch die Glocke und die Ausströmungsöffnung wird grösser. Es bleibt daher bei einer bestimmten Belastung die Menge resp. der Druck des von der Anstalt weggehenden Gases constant. Der Druck wird durch die selbstthätige Schreibvorrichtung eines multiplicirenden Druckmessers, einen Registrirapparat, fortlaufend aufgezeichnet.

Die Haupt- oder Strassenleitung besteht aus gusseisernen Röhren, welche durch Blei-, Kitt- oder Gummidichtung gasdicht zusammengefügt sind. Auch Röhren aus Schmiedeeisen, umgeben mit einer Hülle aus Werg und Asphalt, sind in Frankreich häufiger in Anwendung gekommen (Röhren von Chamèroy in Paris). Damit der durch die Fortbewegung des Gases und die hierbei stattfindende Reibung eintretende Druckverlust am Ende der Hauptleitung nicht ein gewisses Maximum überschreite, ist der Durchmesser der Leitung dem Gasdurchgang entsprechend weit zu wählen. In der Leitung scheiden sich durch Condensation noch Wasser und Oele ab; zu deren Aufnahme sind an verschiedenen Stellen Wassertöpfe oder Syphons eingeschaltet, deren Einrichtung und Aufstellung aus der nebenstehenden Fig. 217 ersichtlich ist. Bis nahe auf den Boden des Topfes A, welcher oben durch einen aufgeschraubten Deckel verschlossen ist, reicht ein schmiedeeisernes Rohr d mit Verschlussschraube n, welches zum Auspumpen der Flüssigkeit dient. Die Leitung hat nach den Syphons zu eine Neigung von mindestens 25 Millim. auf je 9—10 Meter Länge. Die Hauptleitung liegt im Mittel 1—1·25 Meter tief in der Erde; von ihr zweigen sich die meist aus Schmiedeeisen bestehenden Zweigleitungen zu den Häusern und Strassenlaternen ab. Vollkommen dicht ist die Leitung nicht herzustellen, der Verlust durch Undichtheiten und Condensation beträgt meistens 2—10 $\%$ der Gesammtgasabgabe, steigt aber zuweilen bis 15 $\%$.



(Ch. 217.)

Die Prüfung des fertigen Leuchtgases (Strassengases) bezweckt festzustellen:

1. Bis zu welchem Grade das Gas von schädlichen, verunreinigenden Bestandtheilen (Schwefelverbindungen, Ammoniak und Kohlensäure) befreit ist,
2. welche Leuchtkraft das Gas beim Brennen entwickelt.

Schwefelwasserstoff soll ein gut gereinigtes Gas gar nicht oder nur höchstens spurenweise enthalten. Die Menge der anderen Schwefelverbindungen hängt ab von der verwandten Kohlensorte und der Destillationstemperatur. In der Regel wird nur der Gesammtschwefelgehalt bestimmt, indem man ein bestimmtes Volumen Gas (ca. 50 Liter) verbrennt, die Verbrennungsprodukte durch eine alkalische Flüssigkeit leitet und in dieser die absorbirte Schwefelsäure ermittelt. 100 Cbm. Gas enthalten durchschnittlich 25 bis 50 Grm. Schwefel.

Kohlensäure wird auf volumetrischem Wege ermittelt. Ammoniak wird durch Absorption mittelst einer Säure bestimmt ($\frac{1}{25}$ Normalschwefelsäure) und ist meistens nur in geringer Menge vorhanden, 0—0·5 Grm. in 100 Cbm., und kann bei wirksamen Reinigungsapparaten leicht unter einem Maximum von 2 Grm. gehalten werden.

Digitized by Google

Zur Bestimmung der Leuchtkraft verbrennt man ein bestimmtes Volumen des Gases mittelst eines der Qualität des Gases angemessenen Brenners (Argandbrenner bei sogen. 16 Kerzen-Gas, Schnittbrenner bei Cannel-Gas) und vergleicht die Leuchtkraft der Flamme mit derjenigen einer als Einheit festgesetzten Normalflamme. Als letztere dient die Flamme einer Kerze von bestimmt festgesetzten Eigenschaften (Wallrath-, Stearin-, Paraffinkerzen) der Carcellampe (Frankreich), der Pentanlampe von VERNON-HARCOURT, der Amylacetatlampe von Hefner-Alteneck. Die Vergleichung geschieht mittelst Photometer, von denen am gebräuchlichsten sind die von BUNSEN und FOUCAULT, letzteres ausschliesslich in Frankreich.

Die Leucbtkraft des Gases hängt wesentlich ab von dem Gehalte an schweren Kohlenwasserstoffen (Aethylen, Propylen, Acetylen, Benzol und Homologe). Benzol verleiht meistens der Flamme den grössten Theil der Leuchtkraft und soll eine 6mal grössere Leuchtkraft geben wie ein gleiches Volumen Aethylen (37). Mit Sicherheit lässt sich nur das Gesammtvolumen der schweren Kohlenwasserstoffe bestimmen, da bis jetzt kein analytischer Weg bekannt ist, die einzelnen zu trennen; die Methode von BUNSEN beruht auf der Annahme, dass nur Aethylen, Propylen und Benzol vorhanden seien. Ausserdem wird die Leuchtkraft beeinflusst durch die bei der Verbrennung der nicht leuchtenden Gase (CH_4, H, CO) erzielte Temperatur der Flamme und der in ihr ausgeschiedenen Kohlenstofftheilchen. Die Analyse des Gases (38) (siehe die oben angeführten Beispiele bei der Besprechung der Kohlensorten) lässt daher keinen sicheren Schluss auf die Leuchtkraft zu; im Allgemeinen wächst die Leuchtkraft mit der Menge der scbweren Kohlenwasserstoffe und deren Kohlenstoffgehalt. Da diese ein hohes specifisches Gewicht haben, so beurtheilt man auch häufig die Güte des Gases nach seinem specifischen Gewichte (Apparat von BUNSEN, SCHILLING), obwohl dessen Erhöhung auch durch andere Bestandtheile, namentlich Kohlensäure, herbeigeführt werden kann.

Letztere wirkt schädigend auf die Leuchtkraft ein und zwar 1 § derselben um ca. 2 § im Argandbrenner, und 5—6 § im Schnittbrenner. Ein ähnlicher Einfluss ist dem Stickstoffgehalte zuzuschreiben.

Das Gas wird am Verbrauchsorte behufs Feststellung des verbrauchten und zu bezahlenden Gasvolumens durch trockene und nasse Gasmesser (Gasuhren) gemessen. Erstere kommen erst neuerdings vielfach in Anwendung, obwohl mehr oder weniger geeignete Constructionen scbon 1820 durch MALAM, 1833 durch BERRY, 1836 von SULLIVAN und 1844 durch CROLL und RICHARDS angegeben waren. Eingang bat zuerst der Zähler von CROLL gefunden (1858). Bei denselben werden Lederbälge von bestimmter Fassung von dem Gase aufgebläht und entleeren sich dann wieder; diese Bewegung wird auf ein Zählwerk übertragen.

Der erste nasse Gasmesser wurde von CLEGG 1815 angegeben; 1816 beschrieb derselbe einen Apparat, dessen Princip nach Anbringung der Verbesserungen von MALAM (1819) und CROSLEY auch heute noch gebräuchlich ist. In einem cylindrischen Gehäuse aus Blech befindet sich eine an einer Welle befestigte Trommel mit 4 Kammern, welcb letztere mit schlitzförmigen Ein- und Ausgangsöffnungen in den beiden Endplatten der Trommel versehen sind. Die Einströmungsöffnungen münden in eine mit dem einen Ende der Trommel festverbundene, kugelsegmentartige Vorkammer, in welche das Gaseingangsrohr hineinragt, die Ausströmungsöffnungen communiciren mit dem Trommelgehäuse, auf welchem sich das Gasausgangsrohr befindet. Die Trommel liegt

reichlich bis über die Hälfte im Wasser und wird durch den Eintritt des Gases in die mit Wasser gefüllten Kammern, deren Eingangsschlitze gerade frei über Wasser liegen und den dadurch bewirkten Ueberdruck auf die Kammerwände in Rotation versetzt. Während dann die einen Kammern sich mit Gas füllen, tauchen die andern bereits mit Gas gefüllten Kammern, deren Ausgangsschlitze durch die Rotation frei geworden sind, wieder in Wasser ein, füllen sich mit diesem und entleeren ihren Gasinhalt in das Trommelgehäuse. Die Trommelumdrehungen werden durch ein mit der Trommelwelle verbundenes Zählwerk gezählt und in dieser Weise das durchpassirte Gasvolumen gemessen.

Statt der Füllung mit Wasser wendet man eine solche mit Glycerin oder Chlormagnesiumlauge an, wenn die Gasmesser einer niedrigen Temperatur ausgesetzt sind.

Brenner werden die an den Enden der Rohrleitungen angebrachten Ausströmungsöffnungen zur Erzeugung einer leuchtenden Flamme genannt.

Sie bestehen am besten aus Speckstein oder Porcellan; Eisen und Messing eignen sich weniger gut, weil sie sich leicht oxydiren und wegen ihres grossen Wärmeleitungsvermögens abkühlend auf die Flamme wirken.

Man unterscheidet folgende Arten Brenner:

1. Einlochbrenner (Strahl-, Kerzen-, Bougies-Brenner) sind kurze Hohlcylinder, in deren oberer Schlussplatte sich eine feine kreisrunde Ausströmungsöffnung befindet. Sie haben die für die Lichtentwickelung ungünstigste Form und geben im Verhältniss zum Consum sehr schwaches Licht.

2. Der Schnitt-, Fledermaus-, Schmetterlingsbrenner (batswing-burner) hat einen geschlossenen kugelartigen Kopf, welcher mit einem Einschnitte versehen ist. Er giebt eine flache mehr breite als hohe, gegen Zugluft nicht sehr empfindliche Flamme und wird daher vorzugsweise in den Strassenlaternen angewandt. Werden 2 Schnittbrenner unter einem Winkel gegen einander geneigt, so dass die beiden Flammen gegen einander stossen und sich schliesslich zu einer einzigen vereinigen, so erhält man den Zwillingsbrenner, welcher einen höheren Lichteffekt ergiebt, wie die beiden einzelnen Flammen zusammen.

3. Der Zweiloch-, Fischschwanz-, Manchesterbrenner hat in seiner Abschlussplatte zwei unter einem Winkel von 90° gegen einander geneigte Durchbohrungen. Die Gasströme vereinigen sich zu einer flachen Flamme, welche senkrecht zu der Ebene der Bohrungen steht.

4. Der Argand- oder Rund-Brenner. Zwei oder drei gabelförmige Arme leiten das Gas zu einer ringförmigen Kammer, deren obere Verschlussplatte mit einer grösseren Anzahl feiner Durchbohrungen versehen ist. Letztere liegen so nahe zusammen, dass sich die einzelnen Gasstrahlen direkt zu einer einzigen, runden, hohlen Flamme vereinigen, welche von einem Glascylinder umgeben ist. Meistens ist der Brenner unten behufs Regulirung der Luftzuführung mit einem Korbe aus Metallblech verbunden, welcher mit Schlitzen oder Löchern versehen ist. Ausserdem ist häufig ein Blechconus vorhanden, welcher sich unten dicht an den Glascylinder anlegt und sich oben nach der Flamme zu verjüngt, um den zwischen Conus und Flamme durchströmenden äusseren Luftstrom gegen die Flamme zu lenken. An Stelle der Löcher im Brenner ist zuweilen ein einziger Schlitz angewandt worden (Duncas-Brenner). Die Argandbrenner geben für gewöhnliches Gas die beste Lichtausbeute, sind aber empfindlich gegen Zug und können nur zur Zimmerbeleuchtung angewandt werden.

5. Bei dem Sonnenbrenner, welcher zur Beleuchtung und gleichzeitig zur Ventilation grosser Räume, (Theater, Säle) dient, sind eine Anzahl Schnitt- oder Zweilochbrenner in ein oder mehreren Kreisen dicht neben einander angeordnet und sind oberhalb mit einem Reflektor und Ventilationsabzug versehen.

6. Regenerativbrenner haben entweder einen offenen (Siemens) oder durch eine Glasglocke geschlossenen Brennraum (Siemens, Wenham, Bower, Butzke-Westphal u. s. w.) Bei denselben wird die Verbrennungsluft und das Gas dem Brenner durch Kammern oder Kanäle zugeleitet, welche von den abziehenden Verbrennungsgasen umspült und erwärmt werden. Es

Digitized by Google

wird ein Theil der sonst verloren gehenden Wärme der Flamme wieder zugeführt und deren Temperatur und somit auch deren Leuchtkraft erhöht. Diese Brenner geben pro 100 Liter Gas eine Leuchtkraft, welche die der guten Argandbrenner bis um das Dreifache übertrifft (vergl. Art. Flamme).

7. Bei den Incandescenzbrennern dient die durch reichliche Luftzufuhr entleuchtete Flamme zur Erhitzung eines Gewebes aus Platin oder Erden wie Magnesia, Cer, Lanthan u. s. w. (Auer-Brenner), welche, in glühenden Zustand versetzt, Licht ausstrahlen. Das Gewebe ist jedoch sehr leicht zerstörbar; bei den Erden werden die einzelnen Fäden allmählich sehr dicht, bekommen eine glasige Oberfläche und verlieren sehr stark an Ausstrahlungsvermögen. Sie haben daher wenig Verbreitung gefunden. CLAMMOND versieht seinen Brenner noch mit Regenerativvorrichtung.

Zuweilen leitet man das Leuchtgas vor dem Verbrauche durch flüssige, leicht flüchtige Kohlenwasserstoffe (Naphta, Benzin), um es mit diesen anzureichern und stark leuchtendes Gas zu bekommen (Carburation). Man erhält auch ein leuchtendes Gas, Luftgas, wenn man athmosphärische Luft durch solche Carburationsflüssigkeiten hindurchleitet.

Als Carburationsmittel hat das Naphtalin bei der sogen. Albocarbonbeleuchtung Anwendung gefunden. Das Gas durchströmt, bevor es zum Brenner gelangt, ein mit Naphtalin gefülltes geschlossenes Gefäss von kugelförmiger Gestalt, welches oberhalb der Flamme angebracht ist und von dieser erhitzt wird. Das Gas beladet sich mit Naphtalindämpfen und giebt eine schneeweisse, stark leuchtende aber vorsichtig zu behandelnde Flamme. Dieselbe fängt leicht an zu blaken, wenn die Menge des verflüchtigten Naphtalins zu gross ist. Es sind daher zum Theil selbstthätige Vorrichtungen zur Regulirung der Erhitzung des Carburators angebracht worden.

Um einen grösseren Lichteffekt zu erzielen, hat man der Flamme des gewöhnlichen oder carburirten Leuchtgases statt der Luft noch Sauerstoff zur Verbrennung zugeführt (Tessié du Motay 1867, Paris; Philipps, Wien, Oxygenbeleuchtung); oder schliesslich unter Vermeidung von Gas Sauerstoff durch flüssige Kohlenwasserstoffe, Lösungen von Naphtalin in Petroleumäther oder Kohlennaphta geführt und das erhaltene Gasgemisch verbrannt (Carboxygenlicht). Eine solche Beleuchtungsart ist aber zu umständlich und theuer und hat keinen Eingang gefunden.

II. Holzgas.*)

Der Franzose LE BON hatte sich in den 90er Jahren des vorigen Jahrhunderts mit der Verwendung des Holzes zur Leuchtgaserzeugung beschäftigt. Seine zu diesem Zwecke construirte Thermolampe, welche 1796 in Paris in einem Hotel

*) 1) DINGLER's Journ. 135, pag. 47; 141, pag. 137; 145, pag. 21. 2) REISSIG, Handb. der Holz- und Torfgasfabrikation; München 1863; SCHILLING's Journ. 1862, pag. 203; 1865, pag. 289, 315, 365, 389. 3) KÜCHLER, Handb. d. Mineralöl-Gasbeleuchtung; München 1878; HIRZEL, Steinöl u. seine Produkte; Leipzig 1864; WAGNER's Jahresb. 1866, pag. 699; 1867, pag. 746 u. 749; BOLLEY, DINGL. Journ. 169, pag. 134; SILBERSCHMIDT, SCHILLING's Journ. f Gasbel. 1862, pag. 131; HODGE u. WITTY, WAGNER's Jahresber. 1868, pag. 138; MARTIUS, Ber. d. chem. Ges. 1868, pag. 85; SCHILLING, DINGL. Journ. 184, pag. 485. 4) WAGNER's Jahresb. 1880, pag. 892. 5) SCHILLING's Journ. 1867, pag. 152. 6) SCHILLING's Journ. 1862, pag. 131. 7) Arch. Pharm. [3] 4, pag. 493; Chem. Centralbl. 1874, pag. 440. 8) WAGNER's Handb. d. chem. Techn. 12. Aufl., pag. 961. 9) ALTGELT, Verhandl. d. Vereins f. Gewerbefl. in Preussen 1859, pag. 100; Polyt. Centralbl. 1855, pag. 1276; 1857, pag. 544. 10) DINGL. Journ. 184, pag. 380. 11) STAMMER, DINGL. Journ. 155, pag. 348. 12) MÜLLER und ILGEN, WAGNER's Jahresb. 1867, pag. 758. 13) WAGNER's Jahresb. 1877, pag. 1081; 1878, pag. 1218; 1880, pag. 898. 14) SCHILLING's Journ. 1886, pag. 221. 15) WAGNER's Jahresber. 1885, pag. 1292; 1886, pag. 1144. 16) WAGNER's Jahresb. 1885, pag. 1292. 17) HEMPEL, SCHILLING's Journ. 1887, pag. 521; BLASS, SCHILLING's Journ. 1886, pag. 223; SCHILLING's Journ. 1887, pag. 188; ausserdem Jahrgang 1873 u. folg. 18) HEMPEL, SCHILLING's Journ. 1887, pag. 521. 19) DINGL. Journ. 122, pag. 121. 20) DINGL. Journ. 122, pag. 121; 125, pag. 260, 345. 21) WAGNER's Jahresb. 1859, pag. 642; SCHILLING's Journ. 1859, pag. 378. 22) KÜCHLER, WAGNER's Jahresb. 1880, pag. 894. 23) SCHILLING's Journ. 1859, pag. 389. 24) SCHILLING's Journ. 1867, pag. 496; Jahrg. 1868, 1869, 1870, 1871, 1872 u. 1873. 25) SCHILLING's Journ. 1887, pag. 194.

Digitized by Google

zum ersten Male in Anwendung kam und 1799 patentirt wurde, sollte Licht und Wärme zugleich liefern, gab aber eine so schwach leuchtende Flamme, dass sie nur wenig Eingang fand und bald vollständig durch das Kohlengas verdrängt wurde. Erst 1849 gelang es PETTENKOFER (1) in München, aus dem Holze ein stark leuchtendes Gas zu bereiten, welches das gewöhnliche Steinkohlengas noch an Leuchtkraft übertraf. Er erkannte, das die Zersetzung und Verkohlung des Holzes bei niedriger Temperatur, schon bei 150° beginnend, sich vollzieht, und dass bei dieser niedrigen Zersetzungstemperatur sich neben wässerigen und an Kohlenstoff und Wasserstoff reichen theerigen Dämpfen nur ein nicht oder nur schwach leuchtendes Gas bildet, welches Kohlen-Oxyd und -Dioxyd, Methan und Wasserstoff, aber keine schweren Kohlenwasserstoffe enthält. Erhitzt man jedoch die bei niedriger Temperatur entstehenden Zersetzungsprodukte bedeutend höher, auf 700—840°, so werden aus den theerigen Dämpfen schwere, gasförmige Kohlenwasserstoffe gebildet, und man erhält ein stark leuchtendes Gas. Bei der Steinkohlenvergasung liegt die Temperatur der Zersetzung der Kohlen und der Bildung von permanenten Kohlenwasserstoffen nicht weit auseinander, und es war daher eine solche Schwierigkeit nicht aufgetreten.

In der ersten Zeit der Darstellung von Holzgas trennte man den Raum zur Zersetzung des Holzes von dem zur Umwandlung der Dämpfe in leuchtendes Gas, indem man die aus der Retorte entweichenden Produkte noch durch besondere glühende Röhren streichen liess. Später fand man, dass diese Trennung unnöthig sei, wenn man nur die Retorte im Verhältniss zur Beschickung recht gross machte. Die Dämpfe verblieben dann länger in der Retorte und erfuhren die nöthige Ueberhitzung durch die Berührung mit den glühenden Retortenwänden. Als Material verwendet man meistens Fichten- oder Föhrenholz, von dem 100 Kgrm. ca. 30—40 Cbm. Gas, 30—40 Kgrm. Holzkohlen, 4—5 Kgrm. Theer und 40—55 Kgrm. Holzessig geben. Die Vergasung wird ähnlich wie bei der Steinkohlengasbereitung in einer Retorte ausgeführt, welche aber aus Gusseisen besteht. Sie hat einen halbkreisförmigen Querschnitt, 630 Millim. lichte Breite, 360 Millim. lichte Höhe und 2·75 Meter Länge und liefert in 24 Stunden ca. 230 Cbm. Gas. Vor der Beschickung wird das Holz gut getrocknet in einem Raum, welcher von den aus dem Retortenofen abziehenden Verbrennungsgasen geheizt wird. Die Destillation beträgt $1\frac{1}{2}$—2 Stunden. Das Rohgas wird durch eine Vorlage, Condensatoren und Scrubber, durchgeleitet. In diesen Apparaten scheiden sich Theer und Wasser ab, von denen das letztere Essigsäure und Holzgeist, zwei sehr gut verwerthbare Nebenprodukte, enthält. In dem Gase ist dann als einzige Verunreinigung nur Kohlensäure vorhanden, da Schwefelwasserstoff und Ammoniak bei der Destillation nicht auftreten. Die Entfernung der Kohlensäure, welche 20—25 § Vol. § des Rohgases ausmacht, erfordert einen beträchtlichen Aufwand an Reinigungsmaterial und zwar für 100 Cbm. Gas in 24 Stunden 100—150 Kgrm. Kalk. Das Calciumhydrat wird in Reinigergefässen verwendet, welche denen der Steinkohlengasfabrikation ähnlich sind, aber für dieselbe Menge Gas bedeutend mehr Grösse haben müssen wie diese. Die sonstigen Einrichtungen einer Holzgasfabrik sind dagegen weniger umfangreich und einfacher wie in der Kohlengasanstalt. Trotzdem sind Holzgasanstalten nur sehr wenig verbreitet und nur dort vorhanden, wo Holz billiger wie Steinkohle zu haben ist, und die als Nebenprodukt gewonnenen Holzkohlen sehr gut verwerthbar sind, da der Verbrauch an Reinigungsmaterial sehr stark ist. Sehr häufig vergast man auch Holz mit einem Zusatze von Cannel-, Boghead oder böhmischer Plattenkohle.

Digitized by Google

Das gereinigte Holzgas ist im Gegensatz zum Steinkohlengase frei von schädlichen Schwefelverbindungen und hat ein höheres specifisches Gewicht (0·6—0·7) wie dieses (0·45—0·5). Aus letzterem Grunde müssen die Holzgasbrenner eine ziemlich weite Oeffnung haben, Schnittbrenner nicht unter 0.99 Millim. Weite, damit das Gas, welches sich sonst wegen seiner grösseren Schwere leicht nach den Seiten hin ausbreiten würde, in dickerem, für die Luft weniger durchdringlichem Strahle austritt. Würde man die für das leichtere und daher rascher und länger in einem zusammenhängenden Strome aufsteigende Steinkohlengas gebräuchlichen Brenner anwenden, so erhielte man eine nur schwach leuchtende Flamme.

III. Torfgas.

W. Reissig versuchte aus dem Torf Leuchtgas zu bereiten und verwandte dazu hauptsächlich sogen. Specktorf aus der Nähe von München, welcher sehr wenig Asche und 14—15% Wasser enthielt. Er fand, dass die Vergasung des Torfes unter ähnlichen Bedingungen wie die des Holzes stattfinden müsse. Seinen Versuchen gemäss geben 100 Kgrm. Torf 20—28 Cbm. Gas, 25—30 Kgrm. Torfkohle, 3—5 Kgrm. Theer und 15—28 Kgrm. Ammoniakwasser. Das Rohgas aus Torf enthält ähnlich wie das aus Holz eine bedeutende Menge Kohlensäure, bis zu 30 Vol.-%. Ausserdem treten in demselben noch Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Cyanverbindungen auf. In den wässerigen Condensationsprodukten sind ausser den oben genannten Körpern noch Aethylamin, Anilin und andere stickstoffhaltige Basen, wie Picolin, Lutidin u. s. w., sowie Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure enthalten. In den theerigen Produkten kommen flüssige und feste Kohlenwasserstoffe (Paraffin) und Phenol vor. Die Leuchtkraft des Torfgases steht zwischen der des Holz- und Steinkohlengases.

W. Reissig (2) fand bei der Untersuchung für Holz- und Torfgas folgende Zusammensetzung:

	Holzgas				Torfgas	
Schwere Kohlenwasserstoffe	7·24	7·86	9·00	7·34	9·52	13·16
Methan	31·84	48·67	29·76	29·60	42·65	33·00
Wasserstoff	35·30	21·17	20·96	24·02	27·50	35·18
Kohlendioxyd + Schwefelwasserstoff	—	—	—	—	Spuren	—
Kohlenoxyd	25·62	22·30	40·28	39·04	20·33	18·34
Stickstoff	—	—	—	—	—	0·32

IV. Oel- oder Fettgas (3).

Als Materialien verwendet man Mineralöle, wie Schieferöl (Reutlingen), Paraffinölrückstände, und Erdöle, wie Rohpetroleum und Rückstände von der Petroleumverarbeitung. Vegetabilische und animalische Oele finden, obwohl sie ein vorzügliches und sehr reines Gas liefern, wegen ihres hohen Preises nur in Ausnahmefällen Anwendung. Die Darstellung des Fettgases ist eine sehr einfache und erfordert nur wenig umfangreiche Apparate, da zur Erhellung eines bestimmten Raumes ein nur verhältnissmässig geringes Volumen des starkleuchtenden Gases erforderlich ist, und weil ferner grosse Reinigungsanlagen wie bei dem Steinkohlen- und theilweise auch bei dem Holz- und Torfgase nicht erforderlich sind. Die Reinigung beschränkt sich meistens auf die Kühlung und Entfernung der Theerdämpfe des Rohgases, da die sonstigen Verunreinigungen der anderen Leuchtgasarten nicht oder (wie Schwefelwasserstoff, von dem selten fehlenden Schwefelgehalt der Oele herrührend) nur in geringer Menge vorhanden sind. Auch Schwefelwasserstoff wird meistens nicht entfernt, obwohl dies ge-

Digitized by Google

schehen sollte, sobald das Gas in geschlossenen und bewohnten Räumen verbrannt wird. Der erwähnten Umstände wegen hat das Oel- oder Fettgas sehr viel Anwendung gefunden in einzelnen industriellen Etablissements und kleineren Ortschaften. J. PINTSCH (4) in Berlin hat zuerst comprimirtes Oelgas in ausgedehntem Maasse zur Beleuchtung von Eisenbahnwaggons verwandt.

Die Darstellung des Oel- oder Fettgases, gleichgültig ob man Mineral- oder Erdoele und deren Rückstände verwendet, geschieht in der Weise, dass man das Oel in einem dünnen Strahle in eine auf Kirschrothglühhitze, ca. 1000°, erwärmte stehende oder liegende Retorte aus Gusseisen einfliessen lässt. Die stehende Retorte eignet sich mehr für einen ausgedehnten Betrieb. Sie besteht aus einem äusseren, unten geschlossenen Cylinder, an dessen Wandungen das durch ein ɥ förmig gekrümmtes Rohr eingeführte Oel herabfliesst. Derselbe ist oben geschlossen durch die Auflageplatte eines hineingehängten zweiten Cylinders, Einhängerohres, welcher oben und unten offen ist und fast bis zum Boden herabreicht. Die durch Zersetzung des Oeles gebildeten Dämpfe treten unten in das Einhängerohr ein und oben aus demselben aus und gelangen in eine auf die Retorte aufgesetzte Haube und von dort durch eine Rohrleitung zur Vorlage. Die liegende Retorte hat meistens einen halbkreisförmigen Querschnitt, damit das Oel sich rasch auf dem Boden ausbreite und nicht eine Rinne auf demselben bilde, wie das bei einer ovalen Gestalt möglich ist. An dem einen Ende der Retorte wird das Oel eingeführt, während am andern Ende das Gas durch ein Steigerohr zur Vorlage gelangt, ähnlich wie bei der Steinkohlengasbereitung. Die liegende Retorte ist häufig durch eine horizontale, fast bis zum andern Ende reichende Scheidewand in zwei mit einander communicirende Räume getheilt, damit die in dem einen Raume aus dem Oele entstehenden Dämpfe auf ihrem zickzackförmigen Wege mit einer grossen, erhitzten, die Zersetzung begünstigenden Oberfläche in Berührung kommen. Das zu vergasende Oel befindet sich in einem Gefässe auf dem Ofen, dessen Abfluss in die Retorte durch einen Hahn regulirt wird. HIRZEL (5) bringt das Oel in einen Cylinder und drückt es durch einen belasteten, herabsinkenden Kolben, dessen Bewegung durch ein Uhrwerk regulirt wird, in die Retorte.

Bei der Oelgasdarstellung kommt neben dem Erhitzungsgrad der Retorte sehr viel auf die richtige Einstellung des Oelzuflusses an. Derselbe darf nicht zu stark sein, damit die Zersetzung vollkommen ist, und nicht zu schwach, damit die Zersetzung nicht zu weit, bis zur Zerstörung der schwereren Kohlenwasserstoffe gehe. Ebenso treten beide Uebelstände ein bei zu starker oder zu schwacher Erhitzung der Retorte. Zur Erkennung der richtig geleiteten Vergasung ist an dem in die Vorlage mündenden Steigrohre ein Probirhahn und eine zu einem Manometer führende Zweigleitung angebracht. Die Vergasung soll unter einem Drucke in der Retorte von 75—100 Millim. erfolgen. Entströmt dem geöffneten Probirhahn ein dickflockiger, weisser Dampf, so ist die Zersetzung nicht hinreichend. Es fliesst dann entweder zuviel Oel zu, wenn der Manometerdruck über 100 oder 125 Millim. beträgt, oder es ist die Retorte nicht heiss genug, wenn der Manometerdruck weniger wie 60 Millim. ist. Bräunlich gefärbte dünne Dämpfe zeigen dagegen eine zu starke Zersetzung an; diese ist hervorgerufen entweder durch zu starken, mehr als 125 Millim. betragenden Druck in Folge von Verstopfungen in den nachfolgenden Betriebsapparaten oder durch zu geringen Oeleinfluss oder Ueberhitzung der Retorte. In letzterem Falle beträgt der Manometerdruck unter 60 Millim.

Eine Vorlage oder Hydraulik dient wie bei der Steinkohlengasfabrikation als

Digitized by Google

hydraulischer Abschluss der Retorte. In ihr wird ein Theil des bei der Vergasung gebildeten Theers verdichtet, während der Rest desselben in dem Condensator und Scrubber zur Abscheidung gelangt. Der Theer wird meistens mit Oel vermischt wieder in die Retorte zurückgeführt. Als Condensator dient ein einziger mit Luft-, seltener Wasserkühlung versehener Cylinder, welcher häufig mit Cokestücken oder Backsteinen ausgesetzt ist. Der Scrubber hat Cokefüllung und wird durch wenig Wasser berieselt und hat nur den Zweck, den Rest des Theers mechanisch zurückzuhalten. Ist eine Entfernung von Schwefelwasserstoff erforderlich, so bringt man noch 1 oder 2 mit Kalkhydrat gefüllte, trockene Reiniger an.

Die Gasausbeute hängt in Quantität und Qualität von der Sorte des vergasten Oeles ab. Es wurde nach KÜCHLER erhalten:

Oelart		Spec. Gew.	Ausbeute von 100 Kgrm. in Cbm.	Leuchtkraft von 28·3 Litern. (= 1 Cbfuss. engl.)
Amerikanisches Petroleum	raffinirt	0·780—0·782	79—85	12·2 Normalkerzen
	roh	0·800—0·900	über 62	11·5—11·8 „
	Rückstände	über 0·900	ca. 57	ca. 11 „
Thüringsche Paraffinöl-Rückstände	rothbraun	0·880—0·890	54—57	11—12 „
	hellrothbraun	0·865—0·875	54—55·5	10·5—11·5 „
	Creosot	über 0·900	34—35	9—9·5 „
dito von Schottland		„ 0·900	ca. 57	ca. 11 „
Schieferöl (Reutlinger)		„ 0·900	„ 57	11—11·5 „
Rohpetroleum von San Giovanni		„ 0·960	„ 45	ca. 10 „
Galizisches Rohpetroleum		—	„ 57	11—11·5 „

Die Zusammensetzung von Oel- oder Fettgas verschiedener Herkunft wurde, wie folgt, gefunden:

Art des vergasten Oeles	Schieferöl (Reutlingen)	Paraffinol	Petroleum	
Analytiker	REISSIG (6)	HILGER (7)	BOLLEY (8)	
Schwere Kohlenwasserstoffe	25·30	28·91	31·6	33·4
Methan	64·80	54·92	45·7	40·0
Wasserstoff	3·05	5·65	32·7	26·0
Kohlenoxyd	6·65	8·94	—	—
Kohlendioxyd	0·20	0·82	—	—
Sauerstoff und Stickstoff	Spuren	—	—	—

Suintergas (9): In den Streich- und Kammgarnspinnereien versetzt man die Waschwässer, welche den Wollschweiss und die gebrauchte Seife enthalten, mit Kalkmilch und lässt den in 12 Stunden abgesetzten Niederschlag grobe Leinwandtücher passiren, welche Haare, Sand u. s. w. zurückhalten. Die durchgelaufene Masse verwandelt sich nach 6—8 Tagen in einen steifen Teig, aus welchem mit dem Spaten Stücke von Ziegelform abgestochen werden. Diese, Suinter genannt, werden nach dem Trocknen in Retorten gebracht und vergast, ähnlich wie bei der Steinkoklengasbereitung. 1 Kgrm. trockener Suinter giebt 210 Cbm. Gas, welches keiner besonderen Reinigung bedarf und die 3fache Leuchtkraft des gewöhnlichen Steinkohlengases besitzt.

Harz, Colophonium, ist gleichfalls, als es in grosser Menge und sehr billig von Nord-Amerika nach Europa ausgeführt wurde, zur Gaserzeugung verwandt worden. Zu demselben Zwecke sind vorgeschlagen worden: Wollabfälle (10), Rübenmelasse (11), Weintrester (12), Fuselöl (13).

V. Wassergas.

Kommt Wasserdampf mit glühendem Kohlenstoff in Berührung, so wird bei hoher Temperatur, 1000—1200°, Kohlenoxyd und Wasserstoff gebildet ($C + H_2O = CO + H_2$), bei niedriger Temperatur, bei ca. 500° beginnend, dagegen Kohlendioxyd und Wasserstoff ($C + 2H_2O = CO_2 + 2H_2$). Während man früher zur Ausführung dieses Processes, Darstellung von sogen. Wassergas, Retorten benutzte, welche mit Holzkohle, Kohle, Coke u. s. w. gefüllt waren und in einem Ofen erhitzt wurden, ist man jetzt dazu übergegangen, Wassergas in Schachtöfen, Generatoren genannt, zu erzeugen. In denselben wird durch Einblasen von Luft mittelst Ventilator oder Gebläse zuerst eine energische Verbrennung von Anthracit, Coke, aschenreichen Cokeabfällen oder Kohle hervorgerufen, bis der ganze Inhalt des Generators Weissgluth erlangt hat, sodann wird die Luftzufuhr abgestellt uud solange Wasserdampf eingeblasen, bis durch dessen Zersetzung die Temperatur zu einer gewissen Grenze herabgesunken ist. Das erzeugte Wassergas wird durch eine Rohrleitung, welche vorher durch Schieber abgesperrt war, abgeleitet. Man beginnt hierauf den Process wieder von vorn mit dem Warmblasen. Die während des Warmblasens aus dem Generator entweichenden Gase enthalten ca. 28—30 % Kohlenoxyd und werden in Regeneratoren, gitterartig mit Steinen ausgesetzte, cylindrische Behälter, geleitet und dort durch Zuführung von Luft vollständig verbrannt. Die auf diese Weise stark erhitzten Regeneratoren dienen entweder zur Ueberhitzung des Wasserdampfes oder auch zur Zersetzung von Kohlenwasserstoffen, falls man, wie weiter unten beschrieben ist, carburirtes, mit leuchtender Flamme brennendes Wassergas machen will.

Im Anfange der Zersetzungsperiode enthält das erzeugte Gas fast nur Wasserstoff und Kohlenoxyd zu etwa gleichen Theilen und etwas Kohlendioxyd. Im weiteren Verlaufe steigt der Gehalt an Kohlendioxyd und man würde schliesslich bei fortgesetztem Einblasen von Wasserdampf ein aus $\frac{1}{3}$ Kohlendioxyd und $\frac{2}{3}$ Wasserstoff bestehendes Gas erhalten. Man unterbricht jedoch den Process früher, um nicht soviel Kohlendioxyd zu erhalten und beginnt wieder mit dem Warmblasen. Je nach der Beschaffenheit des Brennstoffes und der Construktion und Grösse der Apparate werden 0·8—1·5 Kgrm. Brennmaterial für 1 Cbm. Wassergas gebraucht (14).

Soll das Wassergas zu Beleuchtungszwecken verwandt werden, so muss man es durch Kalkhydrat von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff befreien. Dasselbe liefert beim Verbrennen eine Flamme von ungefähr 6 mal geringerer Oberfläche wie ein gleiches Volumen Steinkohlengas. Obwohl nun letzteres einen grösseren absoluten Wärmeeffect giebt wie ersteres, so hat doch die Flamme des Wassergases in Folge des durch die geringere Oberfläche verringerten Ausstrahlungsvermögens eine höhere Temperatur wie die des Leuchtgases. Das Wassergas eignet sich daher besonders zur Ausführung metallurgischer Schmelzprocesse.

Um mit der Wassergasflamme Licht zu erzeugen, erhitzt man durch dieselbe feste Körper zum Glühen. Gillard gebrauchte zu dem Zwecke Cylinder aus einem Netzwerk von feinem Platindraht; Auer (15) verfertigt dieses Netzwerk aus den Erden von Cer, Lanthan, Didym und Magnesia; Fahnejelm (16) erhitzt einen Kamm aus Magnesiastäbchen, welcher mit einem Fischschwanzbrenner verbunden ist. Alle diese Incandescenzbrenner nutzen sich beim Gebrauche rasch ab, zerfallen (Auer-Brenner) und lassen in der Leuchtkraft rasch nach. Der Fahnejelm-Brenner, bei welchem der billige, 15 Pf. kostende Brenner leicht erneuert werden kann, giebt bei 150 Liter Gasverbrauch im Anfange ein Licht

Digitized by Google

von 20—22 Kerzenstärken, nach 50 Stunden von 15 und nach 100 Stunden von 10 Kerzen. Eine Beleuchtung mit Incandescenzbrennern hat daher wenig Aussicht auf Erfolg.

Um dem Wassergase die Fähigkeit zu ertheilen, mit selbstleuchtender Flamme zu brennen, muss man dasselbe carburiren, d. h. mit dampf- oder gasförmigen Kohlenwasserstoffen mischen. Die Beimischung von Dämpfen erreicht man, indem man das Wassergas durch flüssige, leicht zu verflüssigende Carburirungsflüssigkeiten hindurchstreichen lässt. Als solche gebraucht man Benzin, Photogen, Petroleum und Naphta. Dieselben haben aber den Uebelstand, dass sie nicht gleichmässig wirken. Nachdem im Anfange die sehr flüchtigen Bestandtheile verdampft sind, carburiren sie nachher nur wenig. Ausserdem verflüssigen sich die Dämpfe leicht wieder bei einer Temperaturerniedrigung des Gases. Die Carburirung mit Naphtalin in den schon oben erwähnten Albo-Carbon-Brennern scheint erfolgreicher zu sein.

In Amerika, wo das Wassergas eine ziemliche Verbreitung gefunden hat, führt man die Carburation in der Weise aus, dass man die beigemischten carburirenden Dämpfe durch Ueberhitzung zersetzt und in gasförmige Verbindungen verwandelt. Die Erzeugung von Wassergas und die Carburation sind zu einem Processe vereinigt. Die verschiedenen gebräuchlichen Processe zur Darstellung von carburirtem Wassergas lassen sich zurückführen auf das Verfahren von LOWE oder TESSIÉ DU MOTAY oder STRONG (17).

Bei dem ersteren werden in das aus dem Generator abziehende, hoch erhitzte Wassergas flüssige Kohlenwasserstoffe in Form von Petroleumrückständen oder Naphta gespritzt und zwar entweder oben in den Generator selbst oder unten in den Regenerator (GRANGER-Prozess); das entstehende Gemisch aus Wassergas und Kohlenwasserstoffdämpfen wird in dem Regenerator überhitzt. Nach dem Verfahren von TESSIÉ DU MOTAY, welches in grösserem Maasstabe bei der New-York-Gas-Co. in Anwendung ist, stellt man in einem Generator Wassergas dar, befreit dasselbe durch Kalkhydrat von Kohlendioxyd und schickt es dann durch scrubberartige Kasten, welche mit Naphta berieselt und behufs Verdampfung dieser durch heisses Wasser erhitzt werden. Das mit Naphtadämpfen beladene Gas passirt hierauf erhitzte Chamotteretorten, in welchen sich die Umwandlung der Kohlenwasserstoffe vollzieht. Bei dem STRONG-Prozesse wird Dampf im Regenerator überhitzt, dann mit Kohlenwasserstoffen gemischt und durch die glühende Kohle des Generators hindurch getrieben. Bildung des Wassergases und Carburation vollziehen sich also in diesem Falle gleichzeitig.

Die Zusammensetzung des nach den verschiedenen Verfahren bereiteten, carburirten Wassergases ist aus der folgenden Tabelle zu ersehen (18):

Wassergas nach	LOWE	TESSIÉ DU MOTAY	STRONG (HANLON u. LEADLY)
Kohlendioxyd	0·3 %	3·1 %	2·6 %
Sauerstoff	0·4 %	0·0 %	0·0 %
Schwere Kohlenwasserstoffe	14·05 %	15·6 %	6·3 %
Kohlenoxyd	28·98 %	25·2 %	31·3 %
Methan	25·82 %	26·6 %	11·6 %
Wasserstoff	27·09 %	28·3 %	42·8 %
Stickstoff	3·88 %	1·2 %	5·4 %

Vor der Verwendung der Generatoren hatte man versucht, Wassergas darzustellen durch Einwirkung von Wasserdampf auf Kohlen, welche in Retorten zum

Glühen erhitzt wurden (GENGEMBRE 1817). Später suchte man diese Art der Darstellung mit der gewöhnlichen Methode zur Bereitung von Leuchtgas aus Kohlen, bituminösen Schiefern, Oelen, Petroleum zu einem Processe zu vereinigen. SELLIGUES, fussend auf die Versuche von FARADAY, LÖWE und JOBARD, leitete (1834) Wasserdampf nacheinander durch 2 Retorten, in welchen Kohlen destillirt wurden. Das hier gebildete Gas gelangte in eine dritte Retorte, in welcher Schieferöl vergast wurde. WHITE (19) änderte das Verfahren dahin ab (WHITE's Hydrocarbonprocess), dass er in einer mit Torfkohle gefüllten Retorte ein Gemisch aus Wassergas und Wasserdampf erzeugte und dieses eine zweite Retorte passiren liess, in welcher Cannel-, Boghead-Kohle oder Harz der trockenen Destillation unterworfen wurden. Nach FRANKLAND (20) wirkte das Wassergas in zweierlei Weise, mechanisch, indem es die gebildeten Gase rasch der entkohlenden Wirkung der glühenden Retortenwände entzog, chemisch, indem der in den ersten Retorten nicht zersetzte Wasserdampf in der zweiten zerlegt wurde. LEPRINCE (21) führte den WHITE'schen Process in einer einzigen Retorte aus, welche durch horizontale Scheidewände in 3 communicirende Räume getheilt war, von denen zwei zur Erzeugung von Wassergas und einer zur Carburation diente.

Der Hydrocarbonprozess ist vorübergehend bei der Oelgasbereitung zur Anwendung gekommen (22).

GILLARD (23) stellte Wassergas dar durch Einwirkung von Wasserdampf auf fein zertheiltes, in einer Retorte erhitztes Eisen. TESSIÉ DU MOTAY (24) zersetzte Kohle durch Glühen mit Kalkhydrat ($C + 2Ca(OH)_2 = 2H_2 + CaCO_3 + CaO$) (Hydro-Oxygen-Process). Alle diese Verfahren haben sich aber, als zu theuer und umständlich, keinen Eingang verschafft und sind durch die Darstellung von Wassergas in Generatoren verdrängt worden. In Deutschland ist auch der letztere Process bis jetzt nur wenig verbreitet (SCHULZ und KNAUDT in Essen).

VI. Natürliches Gas (25).

Bei dem Auftreten von Petroleumquellen in Pennsylvanien erbohrte man auch häufig Gasquellen, welche nicht selten sehr mächtig waren, so 1878 in Murraysville bei Pittsburg. Man liess dieses Gas, trotzdem es eine sehr starke Heizkraft besass, anfangs unbenutzt entweichen, bis man im Jahre 1883 anfing, dasselbe aufzufangen und für industrielle Zwecke zu verwerthen. Den Hauptbestandtheil des Gases bildet Methan, doch ist die Zusammensetzung keine constante, da FORD an verschiedenen Tagen 0—23 % Stickstoff, 0—2 % Kohlendioxyd und 0,4—4 % Sauerstoff fand. Die mittlere Zusammensetzung des Gases ist nach FORD (I) und anderen (II):

	I.	II.
Methan	67 %	60—80 %
Wasserstoff	22 %	5—20 %
Stickstoff	3 %	1—12 %
Aethan	5 %	1—8 %
Aethylen	1 %	—
Propan	—	0—2 %
Kohlendioxyd	0·6 %	0·3—2 %
Kohlenoxyd	0·6 %	Spuren

Der Durchschnittsverbrauch des natürlichen Gases soll in Pittsburg pro Tag ca. 7 Millionen Cbm. betragen.

H. DREHSCHMIDT.

Digitized by Google

Licht.*) Das Licht besteht nach den neueren Anschauungen aus schwingenden Bewegungen eines im Weltraum und in den einzelnen Körpern verbreiteten Stoffes, des sogen. Lichtäthers. Wie wir schon früher erwähnt haben, nimmt man an, dass derselbe sich um die Moleküle atmosphärenartig verdichtet. Diese Anschauung von dem Wesen des Lichtes hat sich allmählich gegenüber derjenigen von NEWTON, der die Lichtstrahlen als durch kleine, fortgeschleuderte Theilchen gebildet ansah, im Laufe dieses Jahrhunderts Bahn gebrochen.

MAXWELL hat der Aethertheorie dadurch eine etwas andere Gestalt gegeben, dass er die Lichtschwingungen durch dielektrische Polarisationen, d. h. durch Verschiebungen der Elektricität in den kleinsten Theilchen der Materie hervorgerufen denkt, die sich mit der Zeit in bestimmter Weise ändern. Es ist ihm dadurch gelungen, Beziehungen zwischen gewissen, dem Licht nnd der Elektricität zukommenden Eigenschaften aufzufinden. Indess hat sich später herausgestellt, dass diese Beziehungen sich aus den allgemeinen Eigenschaften (1) der Materie ergeben. Der Lichtäther muss, da seine Bewegung sich in Wärme umzusetzen vermag, eine endliche Dichte besitzen. Dieselbe ist durch theoretische Schlüsse, von mehr oder weniger sicherer Grundlage ausgehend, erschlossen worden. Man hat z. B. folgende Werthe gefunden: die Dichte ist nach Sir W. THOMSON (2) und GRÄTZ (3) grösser als 10^{-18}, nach GRÄTZ kleiner als $9 \cdot 10^{-18}$.

Ueber den Lichtäther kann man, ohne dass dadurch die Uebereinstimmung mit den daraus abgeleiteten, experimentell kontrollirbaren Thatsachen litte, wesentlich zwei Annahmen machen. Man nimmt entweder an, dass die Dichte

*) 1) F. EXNER, Wiener Monatshefte 6, pag. 249. 1885. 2) Sir W. THOMSON, Trans. Edinb. Roy Soc. 21, pag. 57. 1854. 3) L. GRAETZ, WIED. Ann. 25, pag. 165. 1885. 4) RÜHLMANN, POGG. Ann. 133, pag. 177. 1867. 5) R. NASINI und O. BERNHEIMER, Atti R. Acc. dei Lincei Roma (3) 19. 1884. 6) H. DRAPER, Sill. S. (3) 29, pag. 269. 1885; Beibl. 9, pag. 420. 7) C. PULFRICH, WIED. Ann. 30, pag. 193 u. 487. 1887. 8) E. ABBE, Neue Apparate zur Bestimmung des Brechungsvermögens. Jena, Mauke 1874. Sitzber. Jena Ges. für Med. 1879; E. WIEDEMANN, POGG. Ann. 158, pag. 375. 1876; H. G. MADAN, Phil. Mag. (5) 21, pag. 245. 1886; Beibl. 10, pag. 568 9) SABLER, POGG. Ann. 65, pag. 80. 1845. 10) L. BLEEKRODE, WIED. Ann. 8, pag. 400. 1879; Proc. Roy. Soc. Lond. 37, pag. 339. 1884; Beibl. 9, pag. 418. 11) SORBY, Jonrn. Chem. Soc. Nov. 1878; Beibl. 3, pag. 746; Min. Mag. Sep. 1877 und April 1878. 12) G. STOKES, Proc. Roy. Soc. Lond. 26, pag. 386. 1819. 13) E. BECQUEREL u. A. CAHOURS, Compt. rend. 6, pag. 867. 1838; POGG. Ann. 51, pag. 427. 1840. 14) HURION, Ann. Ecole norm. (2) 6, pag. 367; Beibl. 2, pag. 79; Compt. rend. 92, pag. 452; Beibl. 5, pag. 291. 15) SELLMEIER, POGG. Ann. 145, pag. 399, 520; 147, pag. 385, 525. 1872. 16) NASINI, Rend. R. Accad. Roma 3, pag. 128, 164. 1887. 17) BRÜHL, LIEB. Ann. 236, pag. 233; Chem. Ber. 19, pag. 2821. 1886. 18) KETTELER, WIED. Ann. 30, pag. 299. 1887. 19) JAMIN, Ann. Chim. Phys. (3) 52, pag. 170. 1858. 20) QUINCKE, WIED. Ann. 19, pag. 412. 1883. 21) KETTELER, WIED. Ann. 30, pag. 285. 1887. 22) C. DAMIEN, Ann. Ecole normale (2) 10, pag. 233; Beibl. 5, pag. 579. 23) KETTELER, WIED. Ann. 33, pag. 308. 1888. 24) G. MÜLLER, Publikationen des Astrophys. Observatoriums in Potsdam 4, pag. 151. 1885; Beibl. 10, pag. 279. 25) G. QUINCKE, WIED. Ann. 19, pag. 433. 1884. 25a) EXNER, Monatshefte d. Chem. 6, pag. 273. 1885. 26) VAN DER WILLIGEN, Arch. Musée Teyler 1, pag. 64. 27) HASTINGS, Sill. (3) 15, pag. 269. 28) F. EXNER, Monatshefte d. Chem. 6, pag. 273. 29) MALLARD, Traité de Crystallographie 2, pag. 470. 30) H. DUFET, Séances Soc. phys. Paris 1885, pag. 132, 875. 31) JAMIN, Compt. rend. 43, pag. 1192. 1856. 32) RÜHLMANN, POGG. Ann. 132, pag. 177. 1867. 33) DAMIEN, Ann. Ecole norm. Supp. (2) 10, pag. 274. 1880. 34) LORENZ, WIED. Ann. 00, pag. 83. 1880. 35) F. EXNER, Monatshefte der Chemie 6, pag. 249. 1885; Beibl. 9, pag. 714. 36) DAMIEN, Ann. Ecole norm. (2) 10, pag. 233; Beibl. 5, pag. 579. 37) Vergl. R. NASINI, R. Accad. dei Lincei (8) 7. 1884; Beibl. 8, pag. 577. 38) G. SIEBEN, WIED. Ann. 23, pag. 312. 1884.

Digitized by Google

des Lichtäthers in allen Medien dieselbe ist, seine Elasticität aber sich ändert, oder aber, dass seine Elasticität die gleiche bleibt und seine Dichte sich ändert.

Die Schwingungen im Lichtäther erfolgen senkrecht zu der Fortpflanzungsrichtung des Lichtstrahles, sie sind transversal; im Gegensatz zu denen des Schalles in der Luft, die longitudinal sind.

Bei dem natürlichen Licht, wie es uns eine gewöhnliche Flamme liefert, nehmen wir an, dass die Richtung der Schwingungen sich sehr schnell ändert. Durch besondere Kunstgriffe können wir es aber dahin bringen, dass die Schwingungen stets in derselben Ebene erfolgen. Dies tritt z. B. ein, wenn ein Lichtstrahl unter einem Einfallswinkel von ca. 53° von einer Glasplatte reflektirt wird. Derselbe verhält sich nach verschiedenen Richtungen durchaus verschieden. Von einem, dem ersten parallelen Spiegel wird er nur wenig geschwächt zurückgeworfen, während ihn ein Spiegel, der so gestellt ist, dass die durch den einfallenden Strahl und das Loth auf die Fläche gelegte Ebene, die sogen. Einfallsebene, auf der analogen Ebene des ersten Spiegels senkrecht steht, ihn gar nicht zurückwirft.

Ein solcher Lichtstrahl heisst geradlinigt polarisirt, die Reflexionsebene des ersten Spiegels heisst die Polarisationsebene des Lichtstrahles; ob in ihr oder senkrecht zu derselben die Schwingungen erfolgen, ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt. Je nachdem wir das eine oder das andere annehmen, müssen wir dem Lichtäther die eine oder andere der oben angeführten Eigenschaften ertheilen. Neben den gradlinigt polarisirten Strahlen kennen wir auch cirkular und elliptisch polarisirte, bei denen die Aethertheilchen in Kreisen oder Ellipsen ihre Gleichgewichtslage umkreisen. Sie entstehen, wenn ein solches Aethertheilchen gleichzeitig von zwei gegen einander geneigten Bewegungen von gleicher Schwingungsdauer ergriffen wird, die es aber nicht gleichzeitig durch die Ruhelage führen würden.

Das Gesetz für die Bewegung eines Aethertheilchens im Lichtstrahl ist dasselbe, wie für die eines Pendels mit sehr kleinen Schwingungen. Bezeichnet nämlich t die Zeit, gerechnet vom Durchgang des Theilchens durch die Gleichgewichts-Lage, u die Verrückung des Theilchens gegen diese, T die Schwingungsdauer, a die Amplitude oder grösste Schwingungsweite, so ist:

$$u = a \sin \frac{t}{T} 2\pi.$$

Ist v die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes und bezeichnet man wie bei jeder anderen schwingenden Bewegung als Wellenlänge λ die Strecke, um die sich dieselbe während eines Hin- und Herganges des schwingenden Körpers fortpflanzt, so erhält man für die Wellenlänge beim Licht

$$\lambda = v T.$$

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit ist im luftleeren Raum für Strahlen von jeder Schwingungsdauer gleich und beträgt nach den neuesten Bestimmungen 299860 ± 50 Kilometer in der Sekunde. Durch die Schwingungsdauer T ist die Farbe der homogenen Strahlen bestimmt (von Mischfarben sehen wir ab), wie in der Akustik die Tonhöhe.

Lassen wir einen weissen Lichtstrahl durch ein Prisma gehen und fangen ihn auf einer weissen Wand auf, so sehen wir ein Farbenband, ein Spectrum. Dasselbe besteht aus Roth, Orange, Gelb, Grün, Blau, Indigo, Violett, die kontinuirlich in einander übergehen. Blendet man aus diesem Spectrum irgend einen schmalen Theil aus und lässt ihn auf ein zweites Prisma fallen, so ändert er seine Farbe nicht mehr. Er ist homogen.

Digitized by Google

Die Schwingungsdauern T nehmen vom Rot zum Violett ab, ebenso die Wellenlängen. Dagegen wachsen die Schwingungszahlen, d. h. die Zahl der Schwingungen in einer Sekunde,

für das mittlere Rot ist: $T = \frac{1}{500}$ Billiontel Sekunde,
für das mittlere Violett: $T = \frac{1}{750}$ Billiontel Sekunde.

Das Spectrum erstreckt sich noch über das Roth als Infraroth (früher Ultraroth genannt) und über das Violett als Ultraviolett hinaus. Zur Erkennung der hier liegenden Strahlen bedienen wir uns besonderer Hilfsmittel. —

Die Optik, die Lehre vom Licht, lässt sich in zwei Theile zerlegen.

1. Wir betrachten einen gegebenen Lichtstrahl und untersuchen die Veränderungen, die er erfährt, wenn er auf andere Körper trifft und an ihnen reflectirt oder gebrochen wird, wenn er mit einem anderen, von derselben Lichtquelle ausgegangenen Strahl sich schneidet, wobei wir aber die Veränderungen an dem Lichtstrahl selbst nicht untersuchen, soweit sie durch die Wechselwirkung der Aetherschwingungen und der Körpermoleküle bedingt sind, sondern diese Veränderungen als gegeben ansehen: wir betrachten z. B. den durch eine Absorption hervorgerufenen Energieverlust als vorhanden, fragen aber nicht weiter nach seinen Ursachen.

2. Wir ermitteln die Ursachen, die einen Lichtstrahl hervorrufen, den Zusammenhang zwischen seiner Beschaffenheit mit der Natur des ihn aussendenden Körpers, wir ermitteln die Ursachen der Lichtabsorption und den Zusammenhang zwischen ihr und der Constitution des absorbirenden Körpers. Alle diese Fragen werden in der Spectralanalyse erörtert.

Selbstverständlich greifen die beiden Gebiete mannigfach in einander.

In der chemischen Optik werden die Beziehungen zwischen den chemischen und optischen Eigenschaften des Körpers behandelt.

Wir betrachten hier nur Erscheinungen, die der ersten Reihe der Optik angehören.

Die dabei auftretenden Erscheinungen betreffen entweder die Richtung oder die Intensität der Lichtstrahlen oder Veränderungen in den Schwingungsrichtungen der Aethertheilchen.

Zur Messung der ersteren dienen Dioptere und Fernrohre, deren Lage an getheilten Kreisen bestimmt wird, zur Messung der zweiten dagegen Photometer, zu der der dritten Polarisationsapparate.

Bei freiem, ungestörtem Fortgang bewegt sich ein Lichtstrahl in gerader Linie mit konstanter Geschwindigkeit.

Die Helligkeit des von einer punktförmigen Lichtquelle ausgehenden Lichtes nimmt mit dem Quadrat der Entfernung von derselben ab.

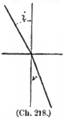
Trifft ein Lichtstrahl aus dem Vacuum oder irgend einem andern ersten Medium auf eine ebene Fläche, die einen isotropen oder anisotropen Körper begrenzt, so wird ein Theil desselben zurückgeworfen, ein Theil dringt in das zweite Medium ein. Dieser erfährt eine Ablenkung. Der Strahl wird gebrochen, falls er nicht gerade senkrecht auf die Fläche auftrifft, doch kann auch in diesem Fall bei einem anisotropen Körper eine Ablenkung eintreten.

Wir behandeln zunächst den Fall, dass das zweite Medium ein isotropes ist. Dann entsteht stets aus einem einfallenden, homogenen Strahl nur ein gebrochener, und es gilt das Gesetz von Snell oder Descartes:

Das Verhältniss des Sinus des Einfallswinkels (i) zu dem Sinus des Brechungs-

Digitized by Google

winkels (r) ist ein konstantes, unabhängig von der Grösse des Einfallswinkels. Dies Verhältniss n heisst Brechungsverhältniss oder -Index, oder -Exponent, wir



(Ch. 218.)

wollen den zweiten Ausdruck benutzen. Der Brechungsindex hat folgende physikalische Bedeutung: er stellt das Verhältniss der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten v und v_1 des Lichtes in beiden Medien dar. Es ist also $n = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{v}{v_1}$. Setzt man die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in dem Vacuum gleich eins, so ist der reciproke Werth des Brechungsindex die Fortpflanzungsgeschwindigkeit in dem zweiten Medium selbst. Wird der gebrochene Strahl zu dem Einfallsloth hingebrochen, wie es auch die Figur zeigt, so ist das zweite Medium das optisch dichtere, das erste das optisch dünnere. In dem optisch dichteren ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit kleiner als in dem optisch dünneren.

Meist nimmt man als erstes Medium Luft und bezieht den Brechungsindex auf dieses. Da der Brechungsindex aus der Luft in das Vacuum sehr nahe gleich 1 (bei 760 Millim. Druck und 0° nahezu 1·000290 ist), so genügt es für viele Zwecke, den auf Luft bezogenen Index zu betrachten. Der Brechungsindex ändert sich mit der Wellenlänge des untersuchten Lichtes. Dieser Brechungsindex spielt die wichtigste Rolle bei der Betrachtung der optischen Eigenschaften und bestimmt dieselben bei vollkommen durchsichtigen Körpern fast ausschliesslich, aber nicht ganz.

Im allgemeinen wird von einem durchsichtigen Körper ein gradlinigt polarisirter Lichtstrahl als gradlinigt polarisirter reflektirt. In der Nähe eines bestimmten Winkels aber, des Polarisationswinkels, bei dem natürliches Licht fast vollkommen polarisirt reflektirt wird und dessen Tangente sehr nahe gleich dem Brechungsindex ist, verwandelt sich gradlinigt polarisirtes Licht in elliptisch polarisirtes und zwar so, dass für den Polarisationswinkel selbst die Achsen der von den Aethertheilchen beschriebenen Ellipsen in der Einfallsebene liegen und senkrecht auf derselben stehen. War die Polarisationsebene vor der Reflection um 45° gegen die Einfallsebene geneigt, so hatten ursprünglich die Amplituden in der Einfallsebene und senkrecht zu derselben gleiche Grösse. Ihr Verhältniss ist Eins. Nach der Reflection sind sie verschieden. Man bezeichnet dann ihr Verhältniss als Hauptamplitudenverhältniss A, welches die zweite, die optischen Eigenschaften bedingende Constante ist. Bei durchsichtigen Körpern ist sie meist fast Null, bei undurchsichtigen nimmt sie dagegen beträchtliche Werthe an. Ihr verschiedener Werth für die verschiedenen Farben bedingt z. Thl. die Farbe des reflektirten Lichtes. Wird A für eine Farbe besonders gross, und dies ist für die am stärksten absorbirten Farben der Fall, so tritt eine sehr starke Reflexion ein: so erklären sich die Erscheinungen an Körpern mit Oberflächenfarben wie Fuchsin, die einfallendes weisses Licht gefärbt zurückwerfen. Beim Fuchsin ist z. B. die Grösse A für das Grün sehr gross, für das Roth aber sehr klein, daher wird wenig Roth, aber viel Gelb und Grün zurückgeworfen; analog ist es bei den Metallen.

Die Methoden zur Bestimmung des Hauptamplitudenverhältnisses können wir hier nicht besprechen.

Bei anisotropen Körpern, also vor allem bei den Krystallen, mit Ausnahme der dem regulären System angehörenden, entstehen in den meisten Fällen aus einem einfallenden Strahl zwei gebrochene. Dieselben entsprechen zwei Lichtwellen. Die Senkrechten auf den Wellen heissen Wellennormalen. Für sie und nicht für die sich im Innern der Krystalle fortpflanzenden Strahlen gelten die einfachsten Gesetze (in isotropen Medien fallen Strahl und Wellennormale zusammen und stehen

Digitized by Google

beide senkrecht zur Wellenebene); das Gesetz für die Brechung in Krystallen lautet: Das Verhältniss des Sinus des Einfallswinkels zu dem Sinus des Brechungswinkels der Wellennormale ist gleich dem Verhältniss der Fortpflanzungsgeschwindigkeiten der Wellennormalen.

Denken wir uns im Innern eines Körpers zu irgend einer Zeit einen leuchtenden Punkt erzeugt, so wird zu einer späteren Zeit sich die Bewegung an bestimmten Stellen befinden, die zusammen die Wellenoberfläche bilden, sie umfasst die Punkte, die zu gleicher Zeit von der Bewegung ergriffen werden. Während bei isotropen Körpern auf jedem vom leuchtenden Punkt aus gezogenen Strahl der Aether nur an einer Stelle erregt ist, so ist dies bei den Krystallen an zwei Stellen der Fall. Bei den isotropen Körpern ist die Wellenoberfläche eine Kugel, bei den dem quadratischen und hexagonalen System angehörenden Krystallen eine Kugel und ein Umdrehungsellipsoid. Die Achse desselben fällt mit der Hauptachse des Krystalles zusammen. Je nachdem das Ellipsoid die Kugel umhüllt oder umgekehrt, unterscheidet man negative (z. B. Kalkspath) und positive Krystalle (z. B. Quarz). Für den der Kugelwelle entsprechenden Strahl gelten die gewöhnlichen Brechungsgesetze, er heist daher der ordinäre, für den anderen ist dies nicht der Fall, er heisst daher der extraordinäre.

Bei den optisch zweiachsigen Krystallen, den rhombischen, den monoklinen, den triklinen, ist die Wellenoberfläche eine Fläche vierten Grades, die sich aus zwei einander durchdringenden Hüllen zusammensetzt.

Die Eigenschaften der optisch zweiachsigen Krystalle sind durch die Länge dreier zu einander senkrechter Achsen *ABC*, der Hauptachsen eines dreiachsigen Ellipsoides, des sogen. Elasticitätsellipsoides, bestimmt. Ihre reciproken Werthe geben die sogen. drei Hauptbrechungsindices des Krystalles. Durch je zwei dieser Hauptachsen gelegte Ebenen schneiden die Wellenoberfläche in einer Ellipse und in einem Kreis, so dass also stets eine zu einer dieser Ebenen senkrecht gelegene Welle unabhängig vom Einfallswinkel einen konstanten Brechungsindex besitzt.

Bei derjenigen Ebene, die durch die grösste und kleinste Achse gelegt ist, schneiden sich die beiden Hüllen, so dass hier für eine Lichtwelle die Fortpflanzungsgeschwindigkeit für beide Strahlen die gleiche ist, man nennt dem entsprechend diese Richtung die Richtung der optischen Achse. Da es deren zwei giebt, so nennt man die Krystalle optisch zweiachsige, der Winkel zwischen den optischen Achsen heisst Winkel der optischen Achsen und bildet ein Hauptmittel zur optischen Charakterisirung der Körper.

Bei den rhombischen Krystallen fallen die Achsen *ABC* mit den krystallographischen der Richtung nach zusammen, zeigen aber oft in Bezug auf ihre Grösse eine andere Reihenfolge. Bei den monoklinen liegen zwei derselben in derselben Symmetrieebene, bei den triklinen sind sie zunächst nicht auf krystallographische Richtungen beziehbar. Experimentell geprüft sind die Theorien einigermassen für die rhombischen Krystalle, während für die andern Systeme noch äusserst wenig Untersuchungen vorliegen.

Bestimmung der Brechungsindices.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit einer Wellenbewegung in einem elastischen Medium hängt von der Struktur desselben ab und kann uns umgekehrt Aufschluss über diese geben. Wir können daher diese Grösse benutzen, um einen Einblick in die Constitution des Lichtäthers in einem Körper und damit in die Natur

Digitized by Google

dieses selbst zu gewinnen. Der Brechungsindex n giebt uns relative Werthe für die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten des Lichtes in den verschiedenen Medien resp. deren reciproken Werth selbst, wenn wir als erstes Medium das Vacuum nehmen. Sind in den beiden Medien die Geschwindigkeiten v und v_1 die Wellenlänge λ und λ_1, so ist $n = \frac{v}{v_1}$. Ist $v = 1$, so ist $n = 1/v_1$. Da $v_1 T = \lambda_1$, $vT = \lambda$, so ist auch $n = \lambda/\lambda_1$.

Statt also die Geschwindigkeiten selbst zu bestimmen, braucht man nur die Brechungsindices resp. die Wellenlängen zu ermitteln.

Da die Brechungsindices des einfallenden Lichtes sich mit der Wellenlänge ändern, so muss man die Brechungsindices für verschiedene Strahlen ermitteln. Man benutzt dazu die FRAUNHOFER'schen Linien des Sonnenspectrums oder die hellen, von leuchtenden Gasen und Dämpfen gelieferten Linien. Besonders benutzt werden:

Die Wasserstofflinien $H_\alpha = C$, $\lambda = 656{\cdot}27$; $H_\beta = F$, $\lambda = 486{\cdot}13$; $H_\gamma = f$, $\lambda = 434{\cdot}01$; $H_\delta = h$, $\lambda = 410{\cdot}12$.

Die Natriumlinie D, $\lambda = 589{\cdot}21$.

Die Lithiumlinie $\lambda = 670{\cdot}8$, die grüne Thalliumlinie $\lambda = 539{\cdot}6$.

Im Ultraviolett Cadmium- und Aluminiumlinien.

Die Erscheinung, dass die Brechungsindices sich mit der Farbe, der Wellenlänge ändern, bezeichnet man mit dem Namen der Dispersion.

Methoden zur Bestimmung der Brechungsindices.

Bei den zur Bestimmung der Brechungsindices verwandten Methoden kommen im wesentlichen folgende Erscheinungen in Frage.

1. Die Ablenkung eines Lichtstrahles durch ein Prisma.
2. Die totale Reflexion.
3. Die Verschiebung des Fokus eines Fadenkreuzes.
4. Der Polarisationswinkel.
5. Interferenzerscheinungen.

Von diesen Methoden dienen besonders 1 und 2 im allgemeinen zur Bestimmung der Brechungsindices. 5 wird besonders verwandt, wenn man Veränderungen der Brechungsindices oder kleine Unterschiede zwischen zwei solchen finden will, sie wird vor allem auch zur Ermittelung der Brechungsindices bei Gasen benutzt.

1. Prismatische Methode. Fällt ein homogener Lichtstrahl auf ein Prisma, d. h. auf einen von zwei ebenen, sich in einer Geraden schneidenden Flächen begrenzten Körper, so wird er aus seiner ursprünglichen Richtung abgelenkt. Die Grösse dieser Ablenkung, d. h. die Drehung, die der Lichtstrahl beim Durchgang durch das Prisma erfährt, hängt zunächst ab von der Natur des Prismas und der Wellenlänge des Lichtes. Ferner aber von dem brechenden Winkel und dem Einfalls-Winkel.

Zur Messung der hierbei vorkommenden Winkel dienen jetzt allgemein die Spectrometer, die älteren Anordnungen von FRAUNHOFER u. a. sind als weniger bequem und genau verlassen worden.

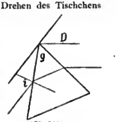
Das Spectrometer besteht im wesentlichen aus einem horizontalen Kreis, um dessen Achse sich zwei Fernrohre drehen lassen, das eine, das Collimatorfernrohr, trägt im Brennpunkt seiner Linse einen Spalt, das andere, das Beobachtungsfernrohr, ist ein gewöhnliches astronomisches Fernrohr mit Fadenkreuz und GAUSS'schem Okular. Fadenkreuz und Spalt können mittelst Triebstangen genau in den Brennpunkt der zugehörigen Objektive gestellt werden. Man muss ausserdem die Fernrohre durch Schrauben um eine horizontale Achse drehen können, um ihre optischen Achsen genau senkrecht zur Achse des Kreises stellen zu können.

In der Mitte des Spectrometers befindet sich ein Tischchen, das durch drei Schrauben geneigt werden kann, damit die Kante des von ihm getragenen Prismas genau parallel zur Drehungsachse stehe.

Digitized by Google

Das Tischchen sowie die beiden Fernrohre sind mit Nonien oder Mikroskopen versehen, welche Drehungen derselben abzulesen gestatten. Manchmal sind sie auch mit Kreisen fest verbunden, die sich gegen feststehende Nonien drehen.

Das Prisma stellt man auf dem Tisch des Spectralapparates so auf, dass es sich im Minimum der Ablenkung befindet, d. h. dass ein aus dem Collimator tretender Lichtstrahl eine möglichst geringe Ablenkung erfährt, eine Lage des Prismas, die man leicht durch Drehen des Tischchens um seine Achse findet. Es ist dies für eine bestimmte Stellung des Prismas nur für eine bestimmte Strahlengattung der Fall. Man muss daher, wenn man für verschiedene Theile des Spectrums die Brechungsindices finden will, für jede Linie von neuem auf das Minimum der Ablenkung einstellen; bei nicht sehr genauen Messungen genügt es indess, diese Lage für einen Strahl im mittleren Theil des Spectrums aufzusuchen, dann ist sie nahezu auch für die andern Strahlen vorhanden. Ist n der Brechungsindex, g der brechende Winkel des Prismas, D die Ablenkung des Lichtstrahles bei dem Minimum der Ablenkung, so ist



(Ch. 219)

$$n = \frac{\sin\frac{g+D}{2}}{\sin\frac{g}{2}}.$$

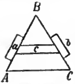
In diesem Falle verschwindet der Einfallswinkel des Strahles vollkommen aus der Formel. Stellt man nicht auf das Minimum ein, so muss man noch den Einfallswinkel an der ersten Fläche des Prismas messen und findet dann folgende Gleichungen, wenn I und R die zu i und r zugehörigen Winkel im Prisma sind, i ist der Einfallswinkel an der ersten Prismenfläche, r der Austrittswinkel an der zweiten. (Ed. Ketteler, Beobachtungen über die Farbenzerstreuung der Gase. Bonn. A. Henry 1865.)

1. $n = \frac{\sin\frac{1}{2}(i+r)}{\sin\frac{1}{2}D} \cdot \frac{\cos\frac{1}{2}(i-r)}{\cos\frac{1}{2}(I-R)}$, wo
2. $g + D = i + r$,
3. $\tang\frac{1}{2}(I-R) = \frac{\tang\frac{1}{2}(i-r)}{\tang\frac{1}{2}(i-r)} \tang\frac{1}{2}D$.

Man bestimmt zunächst g, D und i durch Messung, daraus ergiebt sich aus 2. r, also auch $i-r$ und $i+r$, dann folgt aus 3. $I-R$ und endlich aus 1. n. Sobald $i=r$, wird $I=R$, und n nimmt den oben angegebenen Werth an, das Prisma steht eben im Minimum der Ablenkung.

Methoden, bei denen man nicht das Minimum der Ablenkung benutzt, sondern dem Prisma andere Stellungen giebt, werden wenig benutzt. Hierher gehören die Fälle, wo das Licht senkrecht auf das Prisma auffällt oder dasselbe ebenso verlässt. Im ersten Fall ist z. B. $n = \frac{\sin(D+g)}{\sin g}$.

Zur Anwendung dieser Methoden muss man aus den zu untersuchenden Körpern ein Prisma herstellen. Bei den festen Körpern geschieht dies durch Anschleifen von Flächen. Zur Bestimmung aller die optisch einachsigen Krystalle bestimmenden Daten genügt ein Prisma. Bei optisch zweiachsigen braucht man deren zwei, deren Kanten parallel zu den Elasticitätsachsen sind und ausserdem noch eine Platte, die senkrecht zur Mittellinie der optischen Achsen geschliffen ist, um den Winkel derselben zu bestimmen. Ermittelt man aber die Ablenkungen nicht nur für das Minimum der Ablenkung, sondern auch für andere Lagen des Prismas, so genügt schon ein Prisma und eine Platte. (Man kann natürlich auch andere Systeme von Platten und Prismen auswählen.)



(Ch. 220.)

(Ch. 221.)

Flüssigkeiten bringt man in sogen. Hohlprismen. Ein Glasprisma ABC ist, wie Fig. 220 zeigt, mit einer Durchbohrung ab versehen, bei c ist eine von oben zu ab führende Oeffnung, in die man eventuell ein Thermometer einsetzen kann. Die Oeffnungen werden mit genau planparallelen Glasplatten,*) die für sich die Lichtstrahlen nicht ablenken, sondern nur sich selbst parallel verschieben, verschlossen. Der so entstehende Hohlraum wird dann mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt.

*) Es sind dies Platten, die von ebenen und genau parallelen Flächen begrenzt sind.

Handelt es sich (Fig. 221) um die Untersuchung sehr stark absorbirender Substanzen, die nur in dünnen Schichten das Licht durchlassen, so stellt man die Prismen durch Zusammenkitten einer unter passendem Winkel abgeschrägten Glasplatte *a* und einer planparallelen *b* her, die man durch eine Platte *c* und eine unter alle drei gekittete Glasplatte zu einem Prisma ergänzt. Man lässt dann das Licht durch die sehr dünne Schicht nahe an der Kante gehen.

Sollen Messungen bei anderen Temperaturen als der der Umgebung angestellt werden, so setzt man das Prisma in einen Erwärmungsapparat, wie ihn z. B. RÜHLMANN (4), NASINI (5) und Andere angegeben haben. Bringt man das Prisma von einer Temperatur auf eine andere, so muss man es vor Anstellung der Messung, besonders bei Flüssigkeiten, längere Zeit auf derselben erhalten, sonst bilden sich in den Flüssigkeiten Schlieren aus, die jede sichere Einstellung verhindern. Durch Einsetzen eines kleinen Rührapparates kann man diesem Uebelstand etwas abhelfen (6).

2. Methode der totalen Reflexion. Lässt man einen Lichtstrahl, der in einem Medium fortschreitet, bei immer grösseren Einfallswinkeln auf die Grenzfläche zwischen diesem und einem optisch dünneren Medium fallen, so tritt er von einem bestimmten Einfallswinkel an nicht mehr in das zweite Medium aus, sondern wird ganz total reflectirt. Dies tritt ein, sohald in der Gleichung

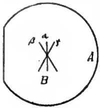
$$n' = \frac{\sin i}{\sin r},$$

$\sin r = 1$ geworden ist, dann ist $n' = \sin i$, n' ist hier < 1. Man bezeichnet diesen Winkel i als den Grenzwinkel der totalen Reflexion. Der Werth von $1/n' = n$ giebt den Brechungsindex n aus dem dünneren in das dichtere Medium.

Von älteren zur Bestimmung der Brechungsindices nach der Methode der totalen Reflexion dienenden Methoden sind zu erwähnen die von WOLLASTON, der eine Substanz an die Rückseite eines stark brechenden Prismas brachte, von E. WIEDEMANN (POGG. Ann. 158, pag. 375. 1876) und TRANNIN (POGG. Ann. 157, pag. 302. 1876), die in eine Flüssigkeit eine schwächer brechende Platte, eventuell eine zwischen zwei Glasplatten eingeschaltete, dünne Luftschicht tauchten, die sich um ihre Achse drehen liess und bei einem bestimmten Einfallswinkel alles auffallende Licht reflectirte, also keines mehr hindurchliess.

Einen Apparat, der auf diesem Princip construirt ist und der innerhalb sehr weiter Grenzen Messungen gestattet, hat E. KETTELER (WIED. Ann. 33, pag. 353. 1888) angegeben.

KOHLRAUSCHS Total-Reflektometer ist folgendermaassen construirt: In dem mit stark brechender Flüssigkeit gefüllten cylindrischen Gefäss *A*, das vorn durch eine ebene Platte verschlossen ist, ist die zu untersuchende Platte *B* um eine vertikale Achse drehbar. Das Gefäss ist mit durchscheinendem Papier umgeben und wird, von hinten beleuchtet, gleichsam zum Selbstleuchter. Vor der Platte ist ein Fernrohr mit Fadenkreuz aufgestellt. Beim Drehen der Platte aus der Lage α in β werden auf dem Fadenkreuz des auf unendlich eingestellten Fernrohrs Strahlen vereint, die unter immer grösseren Einfallswinkeln auf die Platte *B* fallen. Ist der Brechungsindex von *B* kleiner als der von *A*, so ist bei einem bestimmten Winkel für die auf der rechten Seite des Fadenkreuzes vereinten Strahlen totale Reflexion eingetreten, während dies für die auf der linken Seite noch nicht der Fall ist. Eine Grenze zwischen helleren und dunkleren Theilen durchzieht das Gesichtsfeld von oben nach unten. Man stellt diese Grenze auf das Fadenkreuz ein und liesst die Stellung der Platte mittelst einer mit ihr verbundenen Alhidade an einem horizontalen Kreise ab. Hierauf ermittelt man die Lage der Platte auf der andern Seite, wo wieder dasselbe Phänomen eintritt. Der Winkel zwischen beiden Stellungen ist der doppelte Grenzwinkel der totalen Reflexion zwischen Flüssigkeit und festem Körper. Zur Untersuchung von Flüssigkeiten höhlt man eine ebene Glasplatte ein wenig aus, giesst in die Höhlung die betreffende Flüssigkeit, bedeckt dieselbe mit einer dünnen Glasplatte und verfährt wie vorher. Der Einfluss der die Flüssigkeit abschliessenden Platte fällt aus der Rechnung heraus.



(Ch. 222.)

Untersucht man doppelbrechende Körper, so erhält man zwei Grenzen, die eine entsprechend der Reflexion des ordinären, die andere entsprechend der des extraordinären Strahles, man kann hieraus die Constanten des Krystalles bestimmen.

Als Beleuchtungsquellen nimmt man für rothes Licht Lithiumsalze in einem Bunsenbrenner; das stets mit auftretende Gelb des Natriums wird durch eine mit Fuchsin gefärbte Gelatineplatte abgefangen, für Gelb die Natriumflamme, für Grün das Licht der in einem GEISSLER'schen Rohre leuchtenden Quecksilberdämpfe oder die Thalliumflamme, die aber ihrer Giftigkeit wegen unter einem Abzug brennen muss.

C. PULFRICH (7) hat in anderer Weise die Totalreflexion verwendet. Auf die obere Basis A eines sehr genau geschliffenen Cylinders aus schwerem Glase ($n = 1{\cdot}717$) fallen von unten Strahlen auf, sobald dieselben einen bestimmten Neigungswinkel gegen die obere Grenzfläche haben, werden sie total reflectirt und in der auf der anderen Seite betrachteten Fläche A erscheint eine dunkle Grenze, deren Lage mittelst eines Fernrohres bestimmt wird.

Bringt man auf die Oberfläche verschiedene Substanzen, feste Körper unter Zwischenschaltung einer stärker brechenden Flüssigkeit, so kann man auch für sie die Indices ermitteln.

Bei einer neuen Anordnung (C. PULFRICH, Zeitschr. f. Instr. 8, pag. 47. 1888; Beibl. 12, pag. 333) wird von der einen Kathetenfläche eines rechtwinkligen Prismas ein kleiner Kreis von 10—15 Millim. Radius stehen gelassen, der rings von einer schwach gewölbten Kugelhaube umgeben ist. Auf letztere ist der passend geschliffene Rand einer 20—25 Millim. dicken, zur Aufnahme der Flüssigkeiten bestimmten Glasröhre aufgekittet. Der Rand des Rohres liegt deshalb tiefer als die eingeschlossene Planfläche des Prismas. Der streifende Einfall des Lichtes erfolgt über die Kittstelle hinweg. Die Röhre wird mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt, auf die obere Fläche wird durch eine Linse in horizontaler Richtung Licht concentrirt, die Grenze der eben noch bei streifendem Einfall in das Prisma eintretenden, dort gebrochenen und dann aus der verticalen Kathetenfläche austretenden Strahlen wird ermittelt. Aus der Neigung der austretenden, dieser Grenze entsprechenden Strahlen ergiebt sich dann

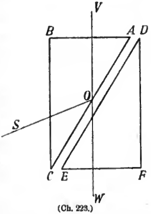
$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2 i},$$

wo n der Brechungsindex der Flüssigkeit, N der des Prismas, i der gemessene Austrittswinkel des Grenzstrahles für eine bestimmte Wellenlänge ist.

Wegen der Details in der Construction müssen wir auf das Original verweisen.

Eine andere Form ist dem Totalreflektometer von LIEBISCH und FUESS (Zeitschr. f. Instrumentenkunde 4, pag. 185. 1884; 5, pag. 13. 1885) gegeben worden.

ABBES Refraktometer. Zwei rechtwinkelige, aber nicht gleichseitige Prismen werden mit ihren Hypothenusenflächen AC und ED aneinandergelegt. Befindet sich zwischen ihnen Luft oder eine Substanz von kleinerem Brechungsindex als das Glas, so wird ein in der Richtung VW das System durchsetzender Lichtstrahl an der Fläche AC total reflectirt und zwar, wenn man das Prisma um die durch O gehende Achse dreht. Ein in der Richtung N gelegenes Auge sieht eine in M gelegene homogene Lichtquelle sogleich, eine weisse, nachdem sie eine Reihe von Farben durchlaufen hat, verschwinden. Es erfahren eben successive die verschiedenen Farben totale Reflexion. Flüssigkeiten bringt man direkt zwischen die Prismen. Feste Körper schleift man zu dünnen Platten, legt sie gleichzeitig mit einem Tropfen einer Flüssigkeit, die stärker bricht als sie selbst und sie nicht angreift, zwischen die Prismen. Flüssigkeiten, die sich dazu eignen, sind Cassiaoel ($n = 1{\cdot}58$), Zimmtaldehyd ($n = 1{\cdot}62$), Monobromnaphtalin ($n = 1{\cdot}66$), Schwefelchlorür ($n = 1{\cdot}654$), Selenylchlorür ($n = 1{\cdot}653$), Phenylsulfid ($n = 1{\cdot}623$), Phosphorbromür (n über $1{\cdot}68$), Arsenbromür ($n = 1{\cdot}781$), Naphtylphenylketon ($n_B = 1{\cdot}654$, $n_E = 1{\cdot}678$), Metacinnamen $n_D = 1{\cdot}593$ (8).



(Ch. 223.)

Zu bemerken ist, dass die dünne zwischen das Prisma und dem zu untersuchenden Körper gebrachte planparallele Flüssigkeitsschicht ohne Einfluss ist auf die Resultate.

Statt das durchgehende Licht zu betrachten, kann man auch das in der Richtung OS reflektirte untersuchen und erhält dann einen Totalreflektometer.

R. BRAUNS (N. Jahrb. f. Min. u. Geol. (1886) 2, pag. 72; Beibl. 11, pag. 69) empfiehlt

besonders Methylenjodid wegen seiner hohen Brechungsindices zur Verwendung in Totalreflektometern (die Substanz ist auch an der Luft fast unveränderlich), dem folgende Constanten zukommen:

t	Brechungsexponenten			Abnahme für 1°		
	Li	Na	Tl	Li	Na	Tl
8°	1·7346	1·7466	1·7584	$0{\cdot}0_3 66$	$0{\cdot}0_3 70$	$0{\cdot}0_3 73$
14°	1·7306	1·7424	1·7540	$0{\cdot}0_3 68$	$0{\cdot}0_3 73$	$0{\cdot}0_3 74$
31°	1·7190	1·7300	1·7415			

Mit steigender Temperatur nimmt die Dispersion ab.

All die besprochenen Apparate können auch so eingerichtet werden, dass man nicht homogenes Licht auffallen lässt, sondern weisses, und dieses nachher durch ein Spectroskop zerlegt.

3. Verschiebung des Fokus. Die Veränderung in der Einstellung eines Microskopes*) wenn man zwischen Objekt und Objektiv eine planparallele Platte von bekannter Dicke d einschaltet, gestattet den Brechungsindex zu bestimmen, es ist:

$$n = \frac{d}{d - e}.$$

Diese Methode giebt keine grosse Genauigkeit. Doch lässt sie sich in Fällen verwenden, wo man mit anderen auf grosse experimentelle Schwierigkeiten stösst, so bei der Bestimmung der Brechungsindices von verdichteten Gasen (10).

Dieselbe Methode lässt sich auch auf doppelbrechende Platten anwenden. SORBY (11) und STOKES (12) haben sie für diesen Fall eingehend erörtert und letzterer auch die theoretischen Entwickelungen gegeben.

Bei Flüssigkeiten kann man zur Bestimmung der Brechungsindices einen Tropfen derselben zwischen Objektiv und Objektträger (13) bringen.

4. Messung des Polarisationswinkels. Ist $\mathfrak{J}$ der Polarisationswinkel, so ist $\tan \mathfrak{J} = n$, man benutzt denselben aber nur in ganz besonderen Fällen zur Bestimmung des Brechungsindex.

5. Methoden unter Benutzung der Interferenzen. Diese Methoden beruhen auf Folgendem. Wir lassen von einer Lichtquelle aus zwei Strahlenbündel zwei Platten aus verschiedenem Stoff und den Dicken l_1 und l_2 durchsetzen. Ist dann λ die Wellenlänge in der Luft, λ_1 und λ_2 in den beiden Medien, sind n_1 und n_2 die zugehörigen Brechungsindices, $v v_1 v_2$ die Fortpflanzungsgeschwindigkeiten, so sind die Zeiten, die der Strahl braucht, um die dickere Platte l_1, resp. die dünnere l_2 und die Luftschicht $l_1 - l_2$ zu durchlaufen, $\frac{l_1 - l_2}{v} + \frac{l_2}{v_2}$ und $\frac{l_1}{v_1}$.

Die Zeitdifferenz ist: $\frac{l_1 - l_2}{v} + \frac{l_2}{v_2} - \frac{l_1}{v_1} = \vartheta$.

Dividiren wir durch die Schwingungsdauer T des Lichtes, so erhalten wir den Gangunterschied

$$\frac{l_1 - l_2}{\lambda} + \frac{l_2}{\lambda_2} - \frac{l_1}{\lambda_1} = \Delta.$$

Damit ein dunkler Interferenzstreifen beim Zusammentreffen der Strahlen entstehen kann, muss sein, wenn m eine ganze Zahl ist:

$$\Delta = \frac{2m + 1}{2},$$

oder es ist, da $\frac{\lambda}{\lambda_2} = n_2$ etc.,

$$(l_1 - l_2) + l_2 n_2 - l_1 n_1 = (2m + 1)\frac{\lambda}{2}$$

oder

$$l_1(1 - n_1) + l_2(1 - n_2) = (2m + 1)\frac{\lambda}{2},$$

woraus sich bei bekanntem n_1 der unbekannte Index n_2 ergiebt.

Die Zerlegung des von der Lichtquelle, als die ein Spalt dient, ausgehenden Lichtbündels in zwei getrennte und die Wiedervereinigung derselben geschieht u. a. mit den folgenden Appa-

*) Diese Methode ist von SABLER (9) eingehend discutirt worden.

Digitized by Google

raten: Mit dem JAMIN'schen Interferentialrefractometer, mittelst zweier Glasparallelepipeden (14), mittelst der BILLET'schen Doppelplatten etc.

Beziehung zwischen Brechungsindex und Wellenlänge.

Wir haben oben erwähnt, dass die Brechungsindices sich mit der Wellenlänge ändern. Sollen daher Beziehungen zwischen den optischen Eigenschaften und der chemischen Constitution gefunden werden, so muss entweder gezeigt werden, dass diese unabhängig sind von der zu Grunde gelegten Wellenlänge, es müssen aber für alle zu vergleichenden Körper die Messungen für denselben Strahl angestellt sein, oder es muss der Einfluss der Wellenlänge eliminirt werden, indem man etwa die Brechungsindices für unendlich lange Wellen betrachtet; es lassen sich diese, wie wir sehen werden, bis zu einem gewissen Grade aus den Messungen im sichtbaren Spectrum berechnen.

Die Dispersion, d. h. die Aenderung des Brechungsindex mit der Wellenlage, ist in hohem Grade abhängig von der Absorption des betreffenden Lichtes und der benachbarten Strahlen durch die untersuchten Körper.

Entsprechend den Absorptionsverhältnissen kann man folgende vier Fälle unterscheiden. Die Absorption findet im Infraroth, im Ultraviolett, an beiden Seiten des Spektrums, oder endlich in der Mitte desselben statt. Im ersten Fall sind die Farben im minder brechbaren Theile des Spektrums auseinander gedehnt, im zweiten im brechbareren, im dritten erscheinen sie an beiden Enden des Spektrums auseinander gedehnt und in der Mitte desselben zusammengedrängt. In diesen drei ersten Fällen haben wir normale Dispersion, die rothen Strahlen sind am wenigsten abgelenkt, die blauen am meisten, und zwischen ihnen liegen die anderen. Nähert man sich im vierten Fall dem Absorptionsstreifen vom Roth her, so erreicht der Brechungsindex vor der Stelle grösster Absorption ein Maximum, fällt dann stark ab und erreicht hinter der Stelle der stärksten Absorption ein Minimum, um dann wieder zu steigen. Strahlen grösserer Wellenlänge werden stärker gebrochen als solche kleinerer. Hat man z. B. eine Fuchsinlösung, so ist das Roth stärker abgelenkt als das Blau. Diese Erscheinung bezeichnet man mit dem Namen der anomalen Dispersion.

Für die Abhängigkeit der Brechungsindices von der Wellenlänge sind nun eine ganze Reihe von Formeln aufgestellt worden, die von mehr oder weniger sicheren theoretischen Grundlagen aus entwickelt sind. Die neueren Theorien von SELLMEIER (15), von VON HELMHOLTZ, KETTELER, LOMMEL gehen alle von der Anschauung aus, dass durch die einfallenden Strahlen die Körpermoleküle aus ihren Gleichgewichtslagen gebracht werden und dass sie dann auf die Welle wieder eine Rückwirkung ausüben. Die Absorption erklärt sich eben aus dieser Wechselwirkung. Die ältere Theorie von CAUCHY, die erste Dispersionstheorie überhaupt, trug der Absorption keine Rechnung.

Die wesentlichsten die Dispersion darstellenden Formeln sind im Folgenden aufgeführt. Gleichzeitig sind die Ausdrücke für die Brechungsindices n_∞ für unendlich grosse Wellenlängen n angegeben, die in der chemischen Optik von besonders grosser Bedeutung sind.

n bezeichnet stets den Brechungsindex für die Wellenlänge λ, die anderen in den Formeln auftretenden Grössen sind Constanten n_∞.

1. Die CAUCHY'sche Formel mit zwei oder drei Gliedern:

$$\text{a) } n^2 = a^2 + \frac{M}{\lambda^2}, \quad n = a + \frac{B}{\lambda^2}, \quad \text{b) } n^2 = a^2 + \frac{M}{\lambda^2} + \frac{N}{\lambda^4}, \quad n = a + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4},$$

$$n_\infty = a.$$

2. Die Gleichung von Lommel:

$$n^2 - 1 = \frac{a + b\lambda^2 + \frac{C}{\lambda^2}}{1 - \frac{\lambda_0^2}{\lambda^2}},$$

die sich in vielen Fällen reducirt auf

$$n^2 - 1 = \frac{C\lambda_m^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2},$$

$$n_\infty = \sqrt{C+1}.$$

3. Die Gleichung

$$n^2 = -k\lambda^2 + a^2,$$

sie gestattet nicht n_∞ zu finden, indem sie hierfür $-\infty$ liefert.

4. Die Formel von Wüllner, die sich aus einer von von Helmholtz für absorbirende Medien aufgestellten ableitet und mit der allgemeinen Lommel'schen übereinstimmt:

$$n^2 - 1 = (Q - P)\lambda^2 + \frac{Q\lambda_m^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2}.$$

Hier ist für $\lambda = \infty\ (n^2 - 1)_{\lambda = \infty} = \pm\infty$, wenn $k - Q \gtrless 0$ ist.

Ist $Q = P$, so ist

$$n^2 - 1 = \frac{Q\lambda_m^2\lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2},$$

also die Lommel'sche Gleichung.

Dies ist in der That in vielen Fällen der Fall, so ist für

	Glas	Quarz, ordinärer Strahl
P	0·983447	1·782264
Q	0·983364	1·782134
λ_m^2	1·46109	0·762993

5. Redtenbacher hat folgende Gleichung aufgestellt:

$$n^2 = -k\lambda^2 + a^2 + \frac{M}{\lambda^2}.$$

6. Die zuletzt von Ketteler (cf. Wied. Ann. 30, pag. 299. 1887) entwickelten vollständigen Formeln lauten:

$$n^2 = -k\lambda^2 + a^2 + \frac{D\lambda_m^2}{\lambda^2 - \lambda_m^2} = -k\lambda^2 + a^2 + \frac{M}{\lambda^2} + \frac{N}{\lambda^4}.$$

Die obigen Formeln sind von Nasini (16), dann von Brühl (17) einer Diskussion unterzogen worden, von der indessen Ketteler (18) nachweist, dass sie in ihren Ergebnissen nicht stichhaltig ist. Bei der so grossen Wichtigkeit der Frage geben wir die Resultate der Ketteler'schen Betrachtung wieder.

Die Formel 1a und 2 gilt zwischen den Linien G und R (Wellenlänge $\lambda = 0·43$—$0·32$), die Formel 3 zwischen $\lambda = 2·4$ bis 0·76, die Formeln 4 und 5 von der bis jetzt bekannten Grenze des Infraroth bis gegen R. Die Formel 1b zwischen der Linie G und der bisher im Ultraviolett erreichten Grenze ($\lambda = 0·43$ bis 0·18). Die vollständigen Formeln 6 gelten zwischen den extremen Wellenlängen 2·4 und 0·18.

Bei der Benutzung dieser Formeln ist wohl zu beachten, welchen Einfluss die einzelnen Glieder haben, dass also z. B. die vierten Glieder den Zweck haben, die ultravioletten Strahlen zu umfassen, also nicht aus Beobachtungen im sichtbaren Spektrum ableitbar sind.

Es ist nun die Frage, mit welcher Sicherheit sich aus den gegebenen Beobachtungen die für die optisch chemischen Untersuchungen maassgebende Constante der Grenzbrechungsindex mittelst der neueren Formeln bestimmen lässt. Er ist fast gleich der Constanten a. Berechnet man aber die Constanten aus einem engen Bereich, so verlieren sie ihre Genauigkeit. Wie gross die Verschiebung sein kann, zeigen die folgenden, thatsächlich beim Kalkspath erhaltenen Daten:

Digitized by Google

aus Beobachtungen von A bis R	von A bis Cd 26 ($\lambda = 0{\cdot}2144$)
$K = 0{\cdot}01126$	$K = 0{\cdot}02058$
$a_2 = 2{\cdot}69428$	$a_2 = 2{\cdot}70026$
$D = 1{\cdot}1377$	$D = 0{\cdot}9836$
$\lambda_m^2 = 0{\cdot}01735$	$\lambda_m^2 = 0{\cdot}01918$

Im ersten System wäre $a = 1{\cdot}6414$, im zweiten $1{\cdot}6432$. Diese Differenz wird bei der jetzt üblichen Bestimmung der Atomrefractionen (s. w. u.) oft überschritten. Jedenfalls sind Spekulationen, für die in Mischungen und Verbindungen die dritten Decimalen der zu berechenden Brechungsindices noch sicher sein müssen, sehr vorsichtig aufzunehmen.

Die im Folgenden zu entwickelnden Beziehungen zwischen Brechungsindex und chemischer Constitution gelten nur für durchsichtige Körper; für das Licht absorbirender, vor allem für das der anomal dispergirenden verlieren sie vollkommen ihre Gültigkeit. Indess mangeln hier noch fast vollkommen chemisch-optische Untersuchungen, die jedenfalls auch den Schlüssel zu dem sonderbaren Verhalten mancher durchsichtigen Körper geben würden.

Bis jetzt sind meist Lösungen unreiner Präparate von nicht genau angegebener Concentration untersucht worden, um überhaupt den Gang der Erscheinung bei der anomalen Dispersion festzustellen.

Wir erinnern nur daran, dass die Benzolderivate das ultraviolett in so hohem Grade absorbiren.

Dass überhaupt Resultate gefunden werden, liegt darin, dass für die meisten nicht gefärbten organischen Körper die Absorptionsstreifen erst weit im Ultraviolett oder im Infraroth liegen.

Beziehungen zwischen Brechungsindex und Dichte.

In der chemischen Optik leitet man nun entweder nach einer der obigen Formeln aus den beobachteten Brechungsindices die für unendliche Wellenlängen ab, oder man vergleicht die für die im äussersten Roth gelegene Linie A des Sonnenspektrums gefundenen Indices oder man nimmt dazu die rothe Wasserstofflinie $H_a = C$. Sind die Indices nicht gerade für diese Linien bestimmt, so berechnet man sie nach einer der obigen Formeln.

Man hat früher geglaubt, dass je dichter, specifisch schwerer ein Medium sei, um so grösser auch sein Brechungsindex sei. Eine Anschauung, die indess durchaus nicht mit der Erfahrung übereinstimmt. Dies wies z. B. schon HARRIOT nach, der zeigte, dass Oliven-, Terpentin- und Steinöl das Licht stärker als Essig, Weingeist und Salzwasser brechen, obwohl letztere dichter sind als erstere (53).

Zu ähnlichen Resultaten gelangte auch BOYLE.

CARDANUS (54) hatte dagegen, von der Annahme ausgehend, dass Dichte und Brechung parallel gingen, die Dichte einiger Körper zu ermitteln gesucht.

Wenn wir im Vorhergehenden wie im Folgenden von einem dichteren Medium sprechen werden, so ist darunter ein optisch dichteres zu verstehen, d. h. ein Medium mit grösserem Brechungsindex.

Der für eine bestimmte Wellenlänge ermittelte Brechungsindex ist eine von der Temperatur, der Dichte, dem Aggregatzustand abhängige Grösse, die daher nicht ohne weiteres zu Betrachtungen über die Beziehungen zwischen chemischer Constitution und den optischen Eigenschaften der Körper verwandt werden kann.

Es gilt zunächst eine Grösse zu finden, welche wirklich für jeden Körper eine Constante ist, wie etwa das Atomgewicht oder das Atomvolumen, oder für die wenigstens eine Constanz vermuthet werden kann. Klar ist ja, dass, wenn die

Digitized by Google

Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes abhängt von der Lichtäthermenge in der Volumeneinheit, bei erhöhter Dichte die Fortpflanzungsgeschwindigkeit eine andere sein muss als bei gewöhnlicher.

Dichteänderungen kann man durch Druckerhöhungen oder durch Temperaturänderungen hervorrufen. Eine Vergleichung der bei beiden stattfindenden Veränderungen der Brechungsindices ist indess, worauf nicht genug geachtet worden ist, nicht ohne Weiteres statthaft. Bei einer Temperaturänderung rücken nicht allein die Moleküle weiter auseinander, sondern sie gerathen auch in lebhaftere Bewegungen, dadurch wird aber wohl die Constitution der Aetherhüllen verändert werden.

Wir wollen im Folgenden zunächst kurz die für die Beziehungen zwischen dem Brechungsindex und der Dichte, die durch Temperatur oder Druckveränderungen geändert wird, besprechen. In den Formeln bezeichnet stets n den Brechungsindex für eine beliebige Wellenlänge, A denjenigen für unendlich lange Wellen, die Constante der CAUCHY'schen Formel, die Dichte, bezeichnen wir mit d.

Nach NEWTON sollte $\frac{n^2-1}{d}$, die sogen. brechende Kraft, eine Constante für jeden Körper sein. Die Versuche haben dies nicht bestätigt, wie ja auch die theoretischen Anschauungen, auf denen NEWTON's Formel basirt, sich nicht als richtig erwiesen haben.

Nach GLADSTONE ist das spec. Brechungsvermögen*) $\frac{n-1}{d} = \text{Const.}$ oder $\frac{A-1}{d} = \text{Const.}$, wie Spätere wollen. GLADSTONE legte seinen Betrachtungen die Brechungsindices der Linie H_a der rothen Wasserstofflinie zu Grunde, die bei schwach dispergirenden Körpern nur wenig von A abweichen.

GLADSTONE's Formel ist ursprünglich nicht tiefer begründet, sondern empirisch aufgestellt worden, erst später ist dies von DE KLERCKER, MALLARD und ZEHNDER (WIED. Ann. 3, pag. 34. 1888; Beibl. 7, pag. 890. 1883) geschehen.

Von freilich nicht sehr strengen Annahmen ausgehend, leiten KLERCKER und MALLARD (23) folgende Relation ab.

$$N-1 = \frac{\varepsilon}{e}(n-1) = v\,(n-1).$$

Hier ist v das Volumen, das die Moleküle in der Volumeneinheit einnehmen, e die Dicke einer Schicht eines Körpers, ε die Dicke der Moleküle in derselben, n der Brechungsindex der Moleküle, N der des Körpers selbst, und man nimmt an, dass der Aether im Körper dieselben Eigenschaften, wie im freien Raum hat:

Damit das GLADSTONE'sche Gesetz gelte, muss $\frac{N-1}{v} = n-1 = \text{Constanz}$, d. h. n der Brechungsindex der Moleküle selbst unabhängig von der Temperatur constant sein. Die mathematische Entwickelung führt darauf, dass $\frac{1}{n-1}\cdot\frac{dn}{dt} = Q$ Null sei. Falls Q nicht Null ist, so bestimmt sein Vorzeichen den Sinn der Aenderung der molekularen Brechung mit der Temperatur. DUFET (30) hat diese nun für verschiedene Substanzen geprüft und gefunden: Q ist bei Flüssigkeiten stets negativ und es haben solche von sehr verschiedener Brechbarkeit und Dispersion sehr nahe den gleichen Werth. Für wenig brechbare Flüssigkeiten ist es $-0{\cdot}0_4 7$; für sehr brechbare ist es etwas grösser.

Bei den festen Körpern ist $1/(n-1)\cdot dn/dt$ positiv, und zwar etwa $+0{\cdot}0_4 3$. Man kann also sagen, dass bei wenig brechbaren Körpern mit mittlerer Ausdehnung N selbst mit der Temperatur abnimmt, bei mittelbrechbaren und wenig ausdehnbaren bleibt N mit der Temperatur konstant, bei sehr wenig sich ausdehnenden nimmt es zu.

*) $n-1$ nennt man das Brechungsvermögen.

Für einige Krystalle ergeben sich die Werthe der Tabelle, bei den einachsigen bezieht sich O und E auf den ordinären und extraordinären, bei den zweiachsigen α, β, γ auf den grössten, mittleren und kleinsten Index.

			O	E		α	β	γ
Flussspath	$0{\cdot}0_4 30$	Quarz	$0{\cdot}0_4 24$	$0{\cdot}0_4 22$	Aragonit	$0{\cdot}0_4 40$	$0{\cdot}0_4 41$	$0{\cdot}0_4 41$
Steinsalz	$0{\cdot}0_4 52$	Beryll	$0{\cdot}0_4 23$	$0{\cdot}0_4 22$	Schwerspath	$0{\cdot}0_4 31$	$0{\cdot}0_4 30$	$0{\cdot}0_4 20$
Sylvin	$0{\cdot}0_4 42$	Calcit	$0{\cdot}0_3 17$	$0{\cdot}0_4 38$	Cölestin	$0{\cdot}0_4 32$	$0{\cdot}0_4 36$	$0{\cdot}0_4 27$
Diamant	$0{\cdot}0_4 15$				Anglesit	$0{\cdot}0_4 40$	$0{\cdot}0_4 44$	$0{\cdot}0_4 32$
Blende	$0{\cdot}0_4 61$							

In Lösungen sollen die festen Körper ihre Eigenschaften behalten. In der That berechnen sich aus den Werthen von WÜLLNER für Zinkchloridlösungen, je nach der Concentration, positive und negative Werthe. Für eine Lösung mit 71·81 ‰ $ZnCl_2$ und 28·19 H_2O ist $Q = + 0{\cdot}0_4 29$; für eine mit 35·9 ‰ $ZnCl_2$ und 64·10 H_2O — $0{\cdot}0_4 31$.

Uebrigens scheint sich mit wachsender Wellenlänge dn/dt nicht der Null zu nähern; für sehr brechbare Lösungen scheint es freilich sich einem Grenzwerthe nahe dem für wenig dispergirende Körper zu nähern.

An Stelle der Relation von GLADSTONE haben LORENZ und LORENTZ (vergl. auch EXNER w. u.), ersterer ausgehend von der gewöhnlichen, letzterer von der elektromagnetischen Lichttheorie, die folgende gesetzt:

$$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d} = \text{Constanz oder } \frac{A^2-1}{A^2+2}\cdot\frac{1}{d} = \text{Constanz.}$$

LORENZ leitet seine Formel ab, indem er von der Annahme ausgeht, dass die Körper sich aus kugelförmigen Molekülen aufbauen, in deren Zwischenräumen sich das Licht mit derselben Geschwindigkeit fortpflanzt wie im luftleeren Raum. Es ist dann:

$$\frac{A^2-1}{A^2+2}\,v = \frac{A_i^2-1}{A_i^2+2}\,v_i.$$

Hierin ist v das Gesammtvolumen der Masseneinheit, v_i das Volumen der darin enthaltenen Moleküle, A ist der Brechungsindex für unendlich lange Wellen im Körper selbst, A_i hat dieselbe Bedeutung für die Moleküle. Die Grösse $\frac{A^2-1}{A^2+2}v$ bleibt ungeändert, wenn bei Aenderungen von v, sei es in Folge von Druck oder Temperaturänderungen A_i und v_i ungeändert bleiben, d. h. das Molekularvolumen und der molekulare Brechungsindex ungeändert bleiben. Bei der Ableitung der obigen Gleichungen sind mehrere Annahmen gemacht: einmal sind die Moleküle kugelförmig gedacht und weiter soll die Lichtgeschwindigkeit im Innern des Körpers konstant sein, obgleich sie eigentlich eine schnell wechselnde periodische Funktion des Ortes ist, entsprechend dem Durchgang des Lichtstrahles durch die Moleküle und den zwischen ihnen sich befindenden Aether. Doch kann man diese Annahmen auch fallen lassen, ohne dass die Entwickelungen an Strenge verlieren. Eine dritte Annahme ist dagegen wesentlich, nämlich die, dass der Aether in den Zwischenräumen der Moleküle dieselben Eigenschaften wie der freie besitzt.

EXNER macht folgende Bemerkung (35). Ist v das Verhältniss des von den Molekülen selbst eingenommenen Raumes zu dem Gesammtraum des Körpers, so kann man setzen, wenn man den Molekülen Kugelgestalt giebt:

$$v = \frac{n^2-1}{n^2+2}.$$

Wird ein Körper komprimirt, so dass die Dichte d den Werth nd erreicht, so steigt die relative Raumerfüllung v auf nv, mithin ist

$$\frac{v}{d} = \text{Constanz} = \frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}.$$

Die Voraussetzung ist also, dass bei der Compression das Volumen der Moleküle selbst sich nicht ändert.

Das Refractionsäquivalent ist dann gleich dem wahren specifischen Volumen der Körper, und alle Schlüsse, die wir für die Molekularrefraction ziehen, gelten für die wirkliche Raumerfüllung der Atome. Sagen wir, die Atomrefraction des doppelt gebundenen Kohlenstoffs ist

Digitized by Google

grösser als die des einfach gebundenen, so heisst das, das Volumen desselben ist grösser als das des einfach gebundenen.

KETTELER hat aus seinen theoretischen Anschauungen, die an die gewöhnliche Lichtäthertheorie anknüpfen, die folgende Formel abgeleitet:

$$\frac{n^2-1}{d}(1-\beta d) = M \text{ oder } \frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d} = \frac{\frac{1}{3}M}{1+(\frac{1}{3}M-\beta)d}.$$

Dieselbe würde in die LORENTZ'sche übergehen, falls $\frac{1}{3}M - \beta = 0$. Das ist aber entschieden nicht der Fall, doch gilt nach KETTELER selbst die obige Gleichung nicht, wenn M nicht eine von der Temperatur unabhängige Constante ist.

In dieser Formel von KETTELER hat man unter v das Volumen zu verstehen, welches die schwingungsfähige, ponderable Masseneinheit bei ihrer discreten Anordnung thatsächlich einnimmt, unter β das Volumen, welches dieselbe bei continuirlicher Raumerfüllung einnehmen würde, also unter $(v-\beta)$ das entsprechende Volumen des intermolekularen Aethers. Die Grösse M ist eine von der Constitution des Mediums abhängige Molekularfunction. Auf dieselbe Gleichung gelangt man übrigens, wie KOLACEK (WIED. Ann. 32, pag. 224. 1887) gezeigt hat, auch wenn man von der elektromagnetischen Lichttheorie ausgeht.

Haben wir es mit Gasen zu thun, so ist das Eigenvolumen β der Moleküle gegen das scheinbare Volumen des Gases v zu vernachlässigen und die obige Gleichung geht in die für das NEWTON'sche Brechungsvermögen über,

$$(n^2-1)v = M = C,$$

wo C die dem Gaszustand entsprechende Constante ist. Für jede beliebige Temperatur t stellt nun KETTELER die Grösse $M = f(t)$ dar durch

$$M = C(1+ae^{-kt}),$$

wobei a und k Constanten sind, dann ist:

$$(n^2-1)(v-\beta) = C(1+ae^{-kt}).$$

Dies wäre dann das Gesetz des Refractionsvermögens für den flüssigen Zustand, soweit die in Betracht kommenden Dichteänderungen durch Wärme und nicht durch Druck oder andere Ursachen hervorgerufen werde.

Prüfungen an Wasser und Alkohol, deren Brechungsindex im Gaszustande bekannt ist, deren C daher unmittelbar berechnet werden kann, haben KETTELER die obige Formel bestätigt.

Für Gase nimmt der Ausdruck von LORENTZ, da $n-1$ hier sehr klein ist, die Form an:

$$\frac{2}{3}(n-1)\frac{1}{d} = \text{Constanz.}$$

Es ist dies derselbe Ausdruck, wie der von GLADSTONE, auch der Ausdruck von NEWTON führt bei den Gasen zu demselben Resultat.

Bei den Gasen bedingen die Druckänderungen einmal direkt die Dichteänderungen oder können nach dem MARIOTTE'schen Gesetz an Stelle der Temperaturänderungen eingeführt werden.

Bei den Gasen muss nun, damit eine der obigen Relationen gültig sei, die Abhängigkeit zwischen Druck p einerseits und Brechungsindex n resp. Dichte d andererseits durch dieselbe Gleichung ausgedrückt sein, nämlich

$$n-1 = Ap(1+ap+bp^2),$$
$$d = A_1p(1+ap+bp^2),$$

wo A, A_1, a, b Constante sind.

Dies ist auch in den bisher untersuchten Fällen der Fall, und zwar nicht nur für schwer verdichtbare Gase, sondern auch für leicht condensirbare.

Vergleichung der n- und n^2-Formeln bei festen und flüssigen Körpern.

Einfluss des Druckes. Bei der Compression von Flüssigkeiten nimmt der Brechungsindex zu, wie die Versuche von JAMIN (19) und von QUINCKE (20) zeigen. JAMIN schloss aus seinen Messungen, dass die Formel $\frac{n^2-1}{d} = $ Constanz gelte, während QUINCKE fand, dass $\frac{n-1}{d} = $ Constanz. Doch schliessen sich auch die Messungen des ersteren der zweiten Formel an; da er mit weissem Licht arbeitete, so gestatten seine Messungen überhaupt keine strenge Prüfung.

Ueber die Aenderung der Brechungsindices des Glases mit dem Druck liegen Versuche von QUINCKE (24) vor, die indess zu keinem Resultat geführt haben, in einzelnen Fällen schienen die Indices mit dem Druck zuzunehmen, in anderen abzunehmen (25).

Einfluss der Temperatur. Bei festen Körpern hat EXNER (25a) die Richtigkeit der Gleichung am Steinsalz geprüft. Es ist $d_{20} = 2{\cdot}100$, $d_{90} = 2{\cdot}082$, $n_{20} = 1{\cdot}5391$, $n_{90} = 1{\cdot}5365$ und $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}\right)_{20°} = 0{\cdot}1492 \cdot \left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}\right)_{90°} = 0{\cdot}1499 \cdot \left(\frac{n-1}{d}\right)_{20} = 0{\cdot}2566 \cdot \left(\frac{n-1}{d}\right)_{90} = 0{\cdot}2577$.

Also genügen die Werthe beiden Formeln.

Für viele andere feste Körper gelten die oben aufgestellten Relationen sicher nicht unmittelbar. VAN DER WILLIGEN (26) fand, dass ein Flintglasprisma die gelben und blauen Strahlen bei höherer Temperatur stärker bricht als bei niederer, dagegen die rothen schwächer. Analog fand HASTINGS (27) für Crownglas für die rothen Strahlen eine Abnahme des N mit der Temperatur, für die Uebrigen eine Zunahme. Nach MÜLLER (27) steigt bei gewissen Glassorten der Brechungsindex mit der Temperatur stets, für alle Farben, so bei grossem Flintglas, für Crownglas steigt er für die brechbaren Farben, während er für die weniger brechbaren abnimmt. Die Dichte nimmt aber stets ab (28). Das in einigen Fällen verschiedene Verhalten für verschiedene Farben giebt vielleicht die Erklärung, dass die obige Formel für die Refraction für Glas keine Anwendung zu finden scheint. Dieselbe gilt ja nur für unendliche Wellenlängen und für diese findet wahrscheinlich nach EXNER eine Abnahme mit der Temperatur statt.

Die Untersuchung der Aenderung der Brechungsindices der Flüssigkeiten mit der Temperatur und die Prüfung der Ausdrücke $\frac{n-1}{d}$, $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$, $\frac{A-1}{d}$, $\frac{A_2-1}{A_2+2}\cdot\frac{1}{d}$ auf ihre Constanz ist in sehr ausgedehnter Weise durchgeführt worden und zwar zunächst für Flüssigkeiten. Ferner sind einzelne Körper sowohl im festen als im geschmolzenen, andere im flüssigen und dampfförmigen Zustande untersucht worden und an ihnen ebenfalls die Constanz der obigen Ausdrücke geprüft worden. LANDOLT hat das Beobachtungsmaterial besonders eingehend discutirt, er ist dabei zu folgenden Ergebnissen gekommen:

Jeder der beiden Ausdrücke $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{1}{d}$ und $\frac{n-1}{d}$ entspricht der Bedingung der Constanz nur angenähert. Mit steigender Temperatur giebt die n^2-Formel zunehmende Werthe, die n-Formel dagegen abnehmende Werthe. Es macht dabei keinen Unterschied, wenn man unterkühlte Lösungen und überschmolzene Salze mit in Betracht zieht.

Bei Temperatur-Intervallen von 30° geben beide Ausdrücke Werthe, die bis auf 3 Decimalen constant bleiben.

Geschmolzene Substanzen oder übersättigte Lösungen, die man allmählich abkühlt, sodass sie in den überschmolzenen Zustand übergehen, zeigen beim Schmelzpunkt keine sprungweise Aenderung des Brechungsindex, ebensowenig wie dies für die Dichte der Fall ist.

DAMIEN hat z. B. untersucht: Essigsäure (überschmolzen), Calciumnitrat (überschmolzen), Natriumhyposulfit (22) (übersättigt).

Digitized by Google

Hätte eine der früher aufgestellten Relationen allgemeine Gültigkeit, so müsste für das Wasser bei 4° ein Maximum des Brechungsindex vorhanden sein.

Dies ist nun aber nach den älteren Messungen nicht der Fall, so nach Beobachtungen von DAMIEN (33), JAMIN (31), DALE und GLADSTONE, RÜHLMANN (32). Die Brechungsindices des Wassers wachsen ganz regelmässig unterhalb 0°, obgleich die Dichte abnimmt. (In Bezug auf das entgegengesetzte Resultat von LORENZ (34) ist die Diskussion von DAMIEN zu vergleichen. Die Grösse $\frac{A-1}{D}$ zeigt aber in der Nähe von 4° besonders kleine Veränderungen. Sie verändert sich von 20° bis 10° um $0·0_3338$, 10° bis 4° $0·0_3101$, 4° bis 0° $0·0_3111$, 0° bis — 8° 0·0395.

KETTELER (WIED. Ann. 33, pag. 516. 1888) fand neuerdings, dass der Brechungsindex des Wassers zwischen 0 und — 3° ziemlich constant ist, um von da an entgegen den Angaben von DAMIEN ziemlich rasch abzufallen. Darnach wäre hier thatsächlich ein Maximum vorhanden und zwar bei — 1·5°. Dann würde der Exponent kt in $k(t + 1·5)$ abzuändern sein.

KETTELER (21) hat die Gleichung von LORENTZ in folgender Weise discutirt. Er hat angenommen, dass $\frac{n^2-1}{n^2+x} \cdot \frac{1}{d}$ = constant sei und den Werth von x aus den extremsten Beobachtungen berechnet, er findet bei Glycerin $x = 2·0076$, bei Alkohol $x = 4·163$. Bei Schwefelkohlenstoff $x = 4·274$.

Bei der zahlreichen Verwendung der n^2-Formel sei es gestattet, im Folgenden noch eine Reihe von Werthen für M, β, $\frac{1}{2}(M - β)$ und x anzuführen, die die Unrichtigkeit derselben beweisen (23).

Beobachter: KNOPS	M	β	$\frac{1}{2}M - β$	x
Anilin	1·081	0·255	0·105	3·230
Thiophen	0·948	0·222	0·094	3·274
Fumarsäure-Aethyläther . .	0·856	0·149	0·136	4·761
Maleïnsäure-Methyläther . .	0·762	0·156	0·098	3·878
Maleïnsäure-Aethyläther . .	0·796	0·190	0·075	3·763
Maleïnsäure-Propyläther . .	0·860	0·173	0·114	3·976
Mesaconsäure-Methyläther .	0·824	0·149	0·126	4·513
Mesaconsäure-Aethyläther .	0·873	0·155	0·136	4·795
Citraconsäure-Methyläther .	0·792	0·171	0·093	3·620
Citraconsäure-Aethyläther .	0·836	0·170	0·109	3·920
Citraconsäure-Anhydrid . .	0·748	0·155	0·094	3·836
Itaconsäure-Aethyläther . .	0·807	0·196	0·073	3·116

Beobachter: WEEGMANN	M	β	$\frac{1}{2}M - β$	x
Anilin	1·115	0·232	0·139	3·796
Benzol	1·085	0·263	0·099	3·126
Aethylen-Chlorid	0·701	0·150	0·084	3·663
Aethyliden-Chlorid	0·696	0·156	0·076	3·455
Aethylen-Bromid	0·462	0·118	0·036	2·914
Aethyliden-Bromid	0·483	0·109	0·052	3·451
Aethylen-Tetrabromid . . .	0·436	0·075	0·070	3·440
Aethyliden-Tetrabromid . .	0·419	0·091	0·049	3·580
Acetylen-Dibromid	0·478	0·102	0·056	3·661
Tribrom-Aethylen	0·432	0·096	0·048	3·487
Vinyl-Tribromid	0·437	0·098	0·048	3·454
Aethyl-Bromid	0·560	0·138	0·049	3·073

Für Fumarsäure, Propyläther und Itaconsäure-Methyläther ergeben sich sogar Werthe von $x = 5·6$ resp. $x = 8·5$.

Digitized by Google

Vergleichung des flüssigen und gasförmigen Zustandes. Die Grösse $\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)\frac{1}{d}$ ändert sich bei dem Uebergang aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand weit weniger als die Grösse $\frac{n-1}{d}$, wie zahlreiche Untersuchungen von LORENTZ u. A. gezeigt hat.

Vergleichung der festen und flüssigen Körper. Brechungsindices für denselben Körper im festen und flüssigen Zustand sind im Ganzen noch wenige bestimmt. Eine direkte Vergleichung derselben dürfte auch nur in seltenen Fällen in theoretischer Hinsicht gestattet sein, da wohl die gasogenen und liquidogenen Moleküle in vielen Fällen gleich sind, nicht aber die liquidogenen und solidogenen.

Für Phosphor erhält man (23) für $\frac{n-1}{d}$.

t	fester Phosphor	flüssiger Phosphor
29·2	0·561707	0·561718
34·7	0·561623	0·561567
37·5	0·561601	0·561541

Die Grösse $\frac{n-1}{d}$ ist constanter als $\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$.

Zwischen dem Brechungsvermögen des festen und flüssigen Phosphors besteht also kein merklicher Unterschied bei derselben Temperatur. Ein ähnliches Resultat hat DESAINS früher für die spec. Wärme gefunden.

Aus den obigen Angaben ergiebt sich, dass keine der für die Beziehung zwischen Brechungsindex und Dichte aufgestellten Relationen die Beobachtungen vollkommen darstellt, und dass alle aus nicht streng bewiesenen Prämissen abgeleitet sind, auch die von KETTELER nicht, da sie eine willkürliche Exponentialfunction der Temperatur einführt. Die grössere Zahl der Constanten gestattet auch einen besseren Anschluss an die Beobachtungen. Es kann daher gar nicht erwartet werden, dass sich zwischen den für verschiedene Substanzen ermittelten Grössen einfache Beziehungen ergeben. Dass man nicht direkt die Brechungsindices, sondern eine Function derselben dividirt durch die Dichte, verwendet und so einfachere Resultate bekommt, hat seinen Grund darin, dass die Wirkung der Masseneinheit in der Längeneinheit auf den Strahl untersucht und verglichen wird und nicht die Wirkung der beliebigen, gerade durch die Dichte bestimmten Masse. Es ist überhaupt fraglich, ob sehr einfache Beziehungen gelten können. Ihre Ableitung setzt stets voraus, dass gewisse Eigenschaften des Aethers bei der wachsenden Annäherung der Moleküle, wie sie bei Flüssigkeiten vorhanden ist, nicht oder doch in einfacher Weise geändert werden und auch nicht durch die bei der Temperatursteigerung erhöhte Bewegung alterirt werden.

Refraction der Gemische.

Wie das specifische Gewicht etc. von Mischungen als eine mittlere Eigenschaft der zusammentretenden Bestandtheile aufgefasst werden kann, so auch die specifischen Brechungsvermögen. GLADSTONE hat zunächst für Flüssigkeiten den Satz aufgestellt:

Bei chemisch nicht aufeinander wirkenden Körpern ist $\frac{n-1}{d}$ in einem Gemisch gleich der Summe der Werthe von $\frac{n-1}{d}$ für die einzelnen Componenten,

Digitized by Google

d. h., es treten in eine Mischung die einzelnen Bestandtheile mit den ihnen angehörigen Grössen $\frac{n-1}{d}$ ein.

Es sei P das Gewicht des Gemisches, $p_1, p_2 \ldots . p_n$ die Mengen der einzelnen Bestandtheile, D die Dichte des ersteren, $d_1, d_2 \ldots . d_n$ die der letzteren, endlich $Nn_1, n_2 \ldots . n_n$ die entsprechenden Brechungsindices, dann ist

$$\frac{N-1}{D} \cdot P = \frac{n_1-1}{d_1} p_1 + \frac{n_2-1}{d_2} p_2 + \frac{n_n-1}{d_n} p_n.$$

Hat man eine Lösung von p-Theilen Salz in 100 Theilen Flüssigkeit, so geht die Gleichung über in

$$\frac{N-1}{D} \cdot 100 = \frac{n_1-1}{d_1} p_1 + \frac{n_2-1}{d_2} (100 - p_1).$$

Gewöhnlich betrachtet man aber nicht die Werthe der Brechungsindices selbst, sondern die auf $\lambda = \infty$ reducirten Werthe derselben, es ist dann

$$\frac{A-1}{D} \cdot P = \frac{A_1-1}{d_1} p_1 + \ldots . + \frac{A_n-1}{d_n} p_n.$$

Legt man nicht den Werth $\frac{N-1}{D}$ für das Brechungsvermögen zu Grunde, sondern den Werth $\frac{N^2-1}{N^2+2} \cdot \frac{1}{D}$ resp. $\frac{A^2-1}{A^2+2} \cdot \frac{1}{D}$, so hat man ganz analog

$$\frac{N^2-1}{N^2+2} \cdot \frac{1}{D} P = \frac{n_1^2-1}{n_1^2+2} \cdot \frac{1}{d_1} p_1 + \frac{n_2^2-1}{n_2^2+2} \cdot \frac{1}{d_n} p_n.$$

Untersuchungen über die Brechungsindices von Mischungen, Lösungen und Prüfungen der obigen Relationen sind vielfach unternommen worden, so von GLADSTONE und DALE, WÜLLNER, LANDOLT, BÖRNER, DAMIEN, FORSTER. In der neuesten Abhandlung gelangt LANDOLT zu folgendem Resultat. Bei Anwendung auf Mischungsrechnungen liefert (Ber. der Berl. Akad. 1882, pag. 68) die Grösse $\frac{n^2-1}{n^2+2} \frac{1}{d}$ keine genaueren Resultate als die andere. Für die optisch-chemische Analyse ist daher die Grösse $\frac{n-1}{d}$ ihrer grösseren Einfachheit wegen vorzuziehen.

Es zeigen dies z. B. die folgenden Zahlen für Hα:

	Gemisch aus		$\frac{n^2-1}{n^2+2} \cdot \frac{1}{d}$	Diff.	$\frac{n-1}{d}$	Diff.
96	Methylalkohol . .	beob.	0·2773	$-0{\cdot}0_31$	0·4528	$+0{\cdot}0_35$
68	Amylalkohol . . .	ber.	0·2772		0·4533	
28·4	Alkohol	beob.	0·2814	$-0{\cdot}0_216$	0·4839	$+0{\cdot}0_31$
71·6	Schwefelkohlenstoff	ber.	0·2798		0·4840	

Danach giebt bald die n^2-, bald die n-Formel eine bessere Uebereinstimmung.

Gilt aber die obige Beziehung, so kann man bei bekannten n_1 und n_2 einer Mischung aus dem bestimmten N den Procentgehalt an den einzelnen Bestandtheilen berechnen: man führt so eine chemisch-optische Analyse aus, so bei der Untersuchung der Zusammensetzung der einzelnen übergehenden Partien bei einer fractionirten Destillation. Ferner kann man bei gegebenem N, D, n_2, d_2 und p_1 nach Gleichung 2. für einen gelösten Körper $\frac{n_1-1}{d_1}$ und wenn auch d_1 bekannt ist n_1 berechnen. Indess gestattet diese Methode keine hinlängliche Genauigkeit, um die Brechungsexponenten weiter als bis zur zweiten Decimale zu bestimmen. Man kann also vor allem mit derselben nur in ganz ausnahmsweisen Fällen bei sehr starker Dispersion diese letztere ermitteln.

Die Verwendung der Brechungsindices (37) von Lösungen zur Ermittelung derjenigen der gelösten Körper ist für feinere Discussionen möglichst zu vermeiden, die sich aus solchen Bestimmungen an Lösungen für $(A-1)/d$ ergebenden Differenzen steigen bis zu $0{\cdot}0_{22}$, während

nach den Beobachtungsfehlern sie höchstens 0·003 bis 0·0035 betragen können, indem das Mischungsgesetz jedenfalls auch nur angenähert gültig ist. Zu beachten ist auch, dass, da die Werthe $(A-1)/d$ nur zwischen 0·29 bis 0·57 schwanken, eine absolute Abweichung von 0·02 schon einen grossen procentischen Fehler darstellt.

Lässt man aber einen Fehler von 0·02 in dem Refractionsvermögen zu, so kann die Molekularrefraction (s. unten) nicht mehr zur Untersuchung der chemischen Constitution verwandt werden. Für Molekulargewichte zwischen 50 und 200 wird dann der Fehler in der Molekularrefraction 1 bis 4, während dem Aldehydsauerstoff und einer Doppelbindung nur Zunahmen der Molekularrefraktion gegenüber der normalen um 0·6 und 2 entsprechen.

Bei Substanzen, deren Lösungen ein Dichtemaximum zeigen, fällt nicht dies Dichtemaximum mit dem Maximum des Brechungsindex zusammen, wie das z. B. die folgenden Werthe für Essigsäure-Wassergemische lehren.

Gehalt an Essigsäure	d	H_α	H_β	H_γ	A
1	1·0507	1·3702	1·3768	1·3806	1·36217
0·8696	1·0673	1·3762	1·3830	1·3869	1·36790
0·8163	1·0683	1·3756	1·3825	1·3864	1·36728
0·7692	1·0710	1·3747	1·3816	1·3855	1·36635
0·7273	1·0680	1·3727	1·3797	1·3835	1·36248
0·6250	1·0640	1·3683	1·3572	1·3791	1·35995
0	0·99827	1·3311	1·3370	1·3403	1·32387

Das Maximum von d entspricht einer Zusammensetzung $C_2H_4O_2 + H_2O$, das von A $2C_2H_4O_2 + H_2O$.

Vergleicht man die nach der Gleichung für Gemenge berechneten Brechungsexponenten mit dem beobachteten, so zeigt sich, dass bei concentrirten Lösungen, die Differenzen 0·0699 erreichen; in verdünnten Lösungen sind die Differenzen kleiner als 0·0005. Es erklärt sich dies aus der gleichzeitigen Existenz von mehreren Hydraten in den concentrirten Lösungen.

Bei anomal dispergirenden Substanzen treten auch hier grosse Unregelmässigkeiten ein, indem die verschiedenen Brechungsindices sowohl mit der Concentration wie mit der Temperatur sehr verschiedene Veränderungen erfahren (38).

Molekulare Refraction (39).*)

Hat man es nicht mit Gemischen, sondern mit Verbindungen zu thun, so kann man ganz analoge Betrachtungen anstellen und Ausdrücke ableiten, wie für erstere. Dabei nimmt man an, dass die einzelnen Atome mit einer ganz be-

*) 39) LANDOLT, POGG. Ann. 123, pag. 600. 1884. 41) H. LANDOLT, Berl. Sitzungsber. 1882, pag. 64. 42) R. NASINI, Atti R. Accad. Lincei (3) 19. 1884. 43) H. LANDOLT, Berl. Sitzungsber. 1882, pag. 64; Beibl. 7, pag. 843. 44) SORET, Compt. rend. 99, pag. 867, 1000. 1884; Arch. Gen. (3) 12, pag. 553, 1884; 13, pag. 5, 485; Beibl. 8, pag. 374; Beibl. 9, pag. 115. 45) J. H. GLADSTONE, Phil. Mag. (5) 20, pag. 162. 1885; Beibl. 9, pag. 625. 46) TOPSOE, K. Danske Videnskab. Selskab. Skrift. 1873, pag. 622. 47) Nach L. MEYER, Theoretische Chemie. 48) J. KANONNIKOFF, Chem. Ber. 17, pag. 157—259. 1884; Beibl. 8, pag. 493. 49) J. H. GLADSTONE, Sill. J. (3) 29, pag. 55—57. 1885; Beibl. 9, pag. 417. 50) J. H. GLADSTONE, Phil. Mag. (5) 20, pag. 162. 1885; Beibl. 9, pag. 625. 51) J. H. GLADSTONE, Phil. Mag. (5) 20, pag. 162. 1885; Beibl. 9, pag. 625.. 52) G. GLADSTONE, Phil. Mag. (5) 20, pag. 481. 1886; Beibl. 10, pag. 567. 53) Epist. ad Keplerum scriptae ed. Hauschii 233, pag. 1606. 54) CARDAMUS, Opus novum Basil. 1570; POGG. Gesch. 123. 54a) LANDOLT u. BRÜHL, Beibl. bis 84 in BRÜHL, pag. 311. 55) A. SCHRAUF, WIED. Ann. 22, pag. 424. 1884. 56) LONG, Sill. J. 21, pag. 279; Beibl. 5, pag. 576. 57) R. NASINI, Atti R. Accad. des Lincei Roma (3) 19. 1884; Beibl. 9, pag. 326. 58) BRÜHL, Zeitschr. f. phys. Chem. 1, pag. 353. 1887. 59) GLADSTONE, Journ. Chem. Soc. Lond. Juli 1884. 60) NASINI, Rew. R. Accad. Lincei (4) 1; Beibl. 9, pag. 330. 61) HORSTMANN, Chem. Ber. 20, pag. 766. 1887.

stimmten Atomrefraction in die Verbindungen eintreten, die aber nicht die der freien Elemente zu sein brauchen, und sich aus den Atomrefractionen der einzelnen Elemente additiv die Molekularrefraction zusammensetzt. Statt nämlich den auf die Gewichtseinheit bezogenen Ausdruck $\frac{A-1}{d}$ oder $\frac{A^2-1}{A^2+2}\cdot\frac{1}{d}$ etc. zu betrachten oder den auf ein beliebiges Gewicht P bezogenen, untersucht man die sich auf das Molekulargewicht beziehenden Grössen.

$$M\frac{n-1}{d},\quad M\frac{A-1}{d},\quad M\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d},\quad M\frac{A^2-1}{A^2+2}\cdot\frac{1}{d};$$

heisst das molekulare Refractionsvermögen oder die molekulare Refraction oder das Refractionsäquivalent.

Die Atomrefractionen der Atome der verschiedenen Elemente seien r_1, $r_2 \ldots . r_q$, die Zahl der eintretenden Atome sei a, b, c, d.

Dann ist die Molekularrefraction der Verbindung

$$R = M\frac{A-1}{d} = ar_1 + br_2 + \ldots . + qr_q$$

oder

$$R' = M\frac{A^2-1}{A^2+2}\cdot\frac{1}{d} = ar_1' + br_2' + \ldots . + qr_q.$$

Wir werden im Folgenden stets mit den ungestrichenen Buchstaben solche Ausdrücke bezeichnen, die sich auf die Formel $\frac{n-1}{d}$ beziehen, mit den gestrichelten solche, die sich auf die Formel $\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$ beziehen. Der an R angehängte Index giebt an, für welche Linie die in ihn eintretenden Brechungsindices abgeleitet sind. Die beiden Formeln werden wir kurz als die n- und n^2-Formeln bezeichnen.

Die obigen Gleichungen ergeben sich aus den allgemeinen Theorien, falls wir annehmen dürfen, dass die Atome beim Eintritt in die Verbindung keine oder doch stets eine gleiche Veränderung erfahren, also ihre Aetherhüllen beim Eintritt in die chemische Verbindung unverändert beibehalten oder dass doch diese stets in gleicher Weise verändert werden. Vorausgesetzt ist also nicht nothwendig, dass die Atome mit der ihnen im unverbundenen Zustand zukommenden Atomrefraction eintreten. — Die Formel muss ihre Gültigkeit verlieren, wenn die obigen Annahmen nicht erfüllt sind. Hierin ist wohl auch der Grund zu suchen, dass für dasselbe Element die Werthe von r andere werden, wenn es Doppelbindungen etc. eingeht (s. w. u.).

Die Bestimmung der Atomrefractionen geschieht in ganz analoger Weise wie die der Atomvolumina, Atomwärme etc. Man vergleicht die Molekularrefractionen von Verbindungen, die sich um H_2, CH_2, um O etc. unterscheiden, bei denen H durch Cl, Br, I etc. ersetzt ist.

62) GLADSTONE, Journ. Chem. Soc. 45, pag. 241. 1884; Beibl. 9, pag. 249. 63) R. NASINI, Chem. Ber. 15, pag. 2878. 1887; Beibl. 7, pag. 281. 64) A. SCHRAUF, WIED. Ann. 27, pag. 300. 1886. 65) E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 17, pag. 577—580. 1882. 66) BRÜHL, Ber. d. Wien. Akad. 84, pag. 807. 1881. 67) A. SCHRAUF, WIED. Ann. 27, pag. 302. 1886. 68) A. SCHRAUF, WIED. Ann. 22, pag. 424. 1884. 69) BRÜHL, LIEB. Ann. 25, pag. 1; Beibl. 11, pag. 240. 70) J. H. GLADSTONE, Phil. Mag. (5) 20, pag. 162. 1885; Beibl. 9, pag. 625. 71) GLADSTONE, Chem. News 55, pag. 300—304. 1887. 72) B. NASINI, Atti R. Accad. dei Lincei Roma (3) 19. 1884; Beibl. 9, pag. 326. 73) A. SCHRAUF, WIED. Ann. 27, pag. 300. 1887.

Die bisherigen Untersuchungen erstrecken sich besonders auf organische Substanzen, von anorganischen sind meist nur Lösungen untersucht, und daher die hier gewonnenen Resultate weniger sicher.

Zur Vergleichung können auch ohne weiteres nur ungefärbte Substanzen herbeigezogen werden, da sich nicht bestimmen lässt, einen wie grossen Einfluss die Absorption auf die Aenderung der Molekularrefraction haben kann.

Um die Richtigkeit der abgeleiteten Sätze über die Molekularrefraction zu beurtheilen, muss man die Abweichungen berechnen, die im Maximum in Folge von Beobachtungsfehlern zwischen den berechneten und beobachteten Molekularrefractionen eintreten können. Sie sind nach LANDOLT bei der n-Formel (41)

0·14—0·27, wenn das Moleculargewicht zwischen 50 und 100 liegt,
0·27—0·41, „ „ „ „ 100 „ 150 „
0·41—0·54, „ „ „ „ 150 „ 200 „

In der n^2-Formel muss die Differenz um $\frac{1}{3}$ kleiner sein.

Eine sehr eingehende Discussion über die Verwerthung der Ausdrücke $(n-1)/d$ und $(n^2-1)/(n^2+2)\,1/d$ zu optisch-chemischen Betrachtungen hat NASINI (42) durchgeführt. Er zeigt, dass sie im Allgemeinen nicht genau zu denselben Consequenzen führen können. Ist z. B. $(n-1)/d = (n_1-1)/d_1$, so kann nicht $(n_1^2-1)/(n_2^2+2)\cdot 1/d = (n_1^2-1)/(n_2^2+2)\cdot 1/d_1$ sein, falls nicht gerade $n = n_1$, oder $n_1 = (2-n)/(n+1)$ ist. Der zweite Fall kann, da die Brechungsindices zwischen eins nnd zwei liegen, nie eintreten. In der That, wenn bei Temperaturänderungen die eine Gleichung zu vollkommen richtigen Resultaten führt, so ist dies bei der anderen nicht der Fall. Da bei Isomeren die Brechungsindices sehr nahe gleich sind, so gilt bei ihnen gleichzeitig die n- und n^2-Formel. Vergleicht man Substanzen, die sehr verschiedene Brechungsindices haben, und nach der n-Formel gleiche Molecularrefractionen liefern, so thun sie dies nicht mehr mit der n^2-Formel; so ist es bei dem Acetal und dem Nitrobenzol, dem Benzaldehyd und dem Acetessigester. In vielen Fällen führen die beiden Formeln zu ganz verschiedenen Resultaten, so bei den Propargylverbindungen; nach der n-Gleichung haben diese Verbindungen eine um 1·8 die normale übersteigende Molecularrefraction; ein Ueberschuss, der kleiner ist als bei den Olefinverbindungen. Man hätte demnach die sonderbare Thatsache, dass bei einer dreifachen Doppelbindung die Molecularrefraction sich um weniger vermehrt als bei einer doppelten. Mit der n^2-Formel ist dagegen die Zunahme grösser für die Propargylverbindungen als für die Olefinverbindungen. Aehnlich ist es bei den Naphtalinverbindungen. Die n-Formel liefert einen Zuwachs von 12 für A, von 14 für H_α, dem sechs bis sieben Doppelbindungen entsprechen; mit der n^2-Formel würde man nur fünf Doppelbindungen für die Naphtalinderivate wie das Bromnaphtalin erhalten; vier dagegen für das Anethol und den Zimmtalkohol.

Sehr viele Regelmässigkeiten treten freilich bei beiden Formeln in gleicher Weise hervor, wie H. LANDOLT sehr eingehend nachgewiesen hat (43).

Von festen Körpern sind nur die regulär krystallisirenden zu Berechnungen der Molecularrefraction zu verwenden, da bei allen anderen durch die besondere Anordnung der Moleküle Differenzen hervorgerufen werden. Als besonders geeignet erweisen sich die Alaune, deren Brechungsindices von SORET (44) bestimmt und deren Refractionen von GLADSTONE (45) discutirt worden sind.

Für die Alaune ergiebt sich, mit Ausnahme desjenigen des Cäsiums, dass die Molecularrefraction derselben sehr nahe gleich der Summe der zusammentretenden Sulfate und des Wassers ist.

Die Reihenfolge der einzelnen Alaune in Bezug auf die Refractionsäquivalente ist Natrium-, Kalium-, Ammonium-, Rubidium-, Methylamin-, Cäsium- und Thallium-Alaun; doch sind die Differenzen in den einzelnen Reihen für verschiedene Elemente zwischen den Constanten der aufeinander folgenden Körper nicht gleich.

So ist die Differenz der Molecularrefractionen zwischen $2NH_4$ und $2K$ in der Aluminiumreihe 5·42, in der Chromreihe 4·42, in der Eisenreihe nach SORET's Messungen 4·12, nach denen

Digitized by Google

von TOPSOE (46) 7·19. Dies kann durch unreine Substanzen, durch unsichere specifische Gewichtsbestimmungen etc. bedingt sein.

Eine Vergleichung der Atomrefractionen desselben Elementes, die sich aus den einfachsten Verbindungen ergeben, zeigen, dass dasselbe Element meist mit nahezu derselben Atomrefraction in die Verbindungen eintritt, falls dasselbe nicht, wie die Constitutionsformel andeutet, in verschiedener Weise gebunden ist. Ermittelt man durch Addition der Atomrefractionen der Elemente die Molecularrefraction einer Verbindung, und weicht diese von der beobachteten ab, so bezeichnet man den hierbei auftretenden Ueberschuss, denn einen solchen findet man, als Refractionsincrement. Solche treten auf, wenn an Stelle der einfachen Bindungen doppelte oder mehrfache treten.

Für eine Reihe von Elementen giebt die folgende Tabelle die Werthe von $G\cdot\frac{n-1}{d}$, und zwar, soweit nichts Besonderes bemerkt ist, unter *a* nach den Bestimmungen von GLADSTONE und DALE für die Linie *A*, unter *b* nach KHANONIKOFF für die CAUCHY'sche Constante *A*, unter *c* nach neueren Bestimmungen von GLADSTONE wieder für die Linie *A*. Die Zahlen unter *a* sind einem Werke von L. MEYER entnommen. Für einige Elemente, wo nichts steht, fehlen noch Bestimmungen. Für eine Reihe anderer sind weiter unten specielle Discussionen ausgeführt und die Werthe besonders behandelt. Für viele Elemente erhält man je nach der Art ihrer Bindung verschiedene Werthe, so für die Metalle, die Oxyd- und Oxydulsalze bilden.

	Atom Gew.	*a* (47)	*b* (48)	*c* (49)	Bemerkungen
Wasserstoff	1	1·3			in organischen Verbindungen
		3·5			in HCl, HBr, HJ.
Lithium	7	3·8	2·97	3·5	
Beryllium	9·1	3·7		5·0	
Bor	11	4·0		4	
Kohlenstoff	12			5·0	
Stickstoff	14	4·1		4·1	in NO, N_2O, CN, NH_3, s.w.u.
		5·3			in Nitraten und Niriten.
Sauerstoff	16	2·9		2·8	s. w. u.
Fluor	19	1·4 ?		1·6	s. w. u.
Natrium	23	4·8	4·04	4·4	
Magnesium	24	7·0	6·51	6·7	
Aluminium	27	8·4		7·7	
Silicium	28·2	7·5 ?	11·23	7·4	in Chlorid.
		6·8			in Oxyd.
Phosphor	31	18·3		18·3	
Schwefel	32			16·0	
Chlor	35·5	9·9		9·9	in organischen Verbindungen.
		10·7			in Salzen.
Kalium	39·1	8·1	7·51	7·85	
Calcium	40	10·4	9.11	10·0	
Scandium					
Titan	48	25·5 ?		24·6	
Vanadium	51·3	25·3 ?		24·8 ?	
Chrom	52·1	15·9		15·3	in Oxydsalzen.
		23·0 ?			in Chromaten.
Mangan	54	12·2		11·5	in Oxydulsalzen.
		26·2 ?			in Permanganat.
Eisen	56	12·0		11·6	in Oxydulsalzen.
		20·1			in Oxydsalzen.
Kobalt	57	10·8		10·4	

	Atom-Gew.	*a* (47)	*b* (48)	*c* (49)	Bemerkungen
Nickel	58	10·4		9·9	
Kupfer	63·3	11·6	11·25	11·5	
Zink	65	10·2	9·38	9·8	
Gallium	69·8			14·8[1]) (50)	
Arsen	75·0	15·4			
Selen	79			30·5	
Brom	80	15·3		15·3	in organischen Verbindungen.
		16·9			in Salzen.
Rubidium	85·5	14·0	11·60	12·1	
Strontium	87·5	13·6		13·0	
Yttrium	89·0				
Zirkonium	89·6	23·3 ?		21·2	
Niob	94·2				
Molybdän	95·9				
Ruthenium	103·8				
Rhodium	103·05	24·2 ?		23·6 ?	
Palladium	106	22·2		21·6 ?	
Silber	108	13·5	12·62	13·2	
Cadmium	112	13·6	12·64	13·1	
Indium	113·6			17·4[2]) (51)	
Zinn	118	27·0		27·0 ?	
		19·2			in $SnCl_4$.
Antimon	120·2	24·5		24·1	
Tellur					
Jod	126·8	24·5		24·5	in organischen Verbindungen.
		27·2			in Salzen.
Cäsium	133	13·7 ?	18·84	19·2	
Barium	137	15·8	15·40	15·8	
Lanthan	139			23·0	
Cerium	141	20·4 ?		20·0	
Didym	145			23·1	
Ytterbinm	173·2				
Tantal	182·8				
Wolfram	184·0				
Osmium	200				
Iridinm	193·11				
Platin	194·83	26·0		24·7	
Gold	196·6	24·0		23·1	
Quecksilber	200	21·3	18·09	19·4 ?	in gelösten Salzen.
		29·0			in Doppeljodiden.
Thallium	204·1	21·6 ?		20·4	
Blei	208	24·8		24·3	
Wismuth	208	39 2		38·2	
Thor	233				
Uran	239			19·5	

(Die Zahlen von *a* sind meist aus Lösungen mit 20 oder weniger Procent abgeleitet.)

[1]) Mittel aus 14·6—15·1. [2]) Mitel aus 17·2 und 17·7.

Die Zahlen zeigen ein Auf- und Absteigen der Atomrefraction mit dem Atomgewicht. Innerhalb jeder Periode, in welcher auch andere Eigenschaften ein oder zwei Maxima zeigen, haben auch das specifische Brechungsvermögen und das Refractionsäquivalent ein oder zwei Maxima. Die Maxima des letzteren fallen meist, jedoch nicht alle, entweder in die Gruppe

Digitized by Google

»Verticalreihe« des Kohlenstoffes oder des Stickstoffes. In einigen Horizontalreihen zeigt sich neben diesem Hauptmaximum noch ein weniger hervortretendes Maximum.

Die Bestimmungen sind indessen im Ganzen noch sehr unsicher.

Die Werthe für die Atomrefractionen der Metalle sind nämlich aus ziemlich verdünnten Lösungen von Salzen derselben berechnet, so dass, wie erwähnt, kleine Fehler in der Messung in sehr vermehrtem Maasse in den Werth der Atomrefraction eintreten.

Die Atomrefraction der Halogene ist in den organischen Verbindungen stets kleiner als in Salzen.

Die Werthe für die Atomrefraction in Bezug auf $\frac{n-1}{d}$ für Fluor (52) liegen zwischen 0·3 (0·29 aus Kryolith, 0·32 aus $CaFl_2$, 0·30 aus KFl) und 0·8 (0·62 bis 0·83 aus den Doppelfluoriden RFl_3, $SiFl_4$, 6HO, die freilich doppelbrechend sind und daher eigentlich nicht mit zur Berechnung herangezogen werden dürfen, sie ist also ungemein klein, kaum halb so gross als die irgend einer anderen Substanz. Die specifische Refraction von Chlor, Brom und Jod liegt bei 0·279, 0·191 und 0·193, die von Fluor zwischen 0·015 und 0·044.

Wir wenden uns jetzt zur Besprechung der bei organischen Substanzen erhaltenen Resultate. Dabei betrachten wir zunächst diejenigen, die nur Kohlenstoff, Sauerstoff, Wasserstoff und den letzteren substituirende univalente Elemente enthalten.

Ein ', zwei '', drei ''' an dem chemischen Zeichen bedeuten, dass die betreffenden Atome mit ein, zwei, drei Affinitäten mit einem Kohlenstoffatom verbunden sind.

Nach den Berechnungen von Landolt und Bruehl (54a) ergeben sich zunächst folgende Atomrefractionen:

		$\frac{n-1}{d}$		$\frac{n^2-1}{(n^2+2)d}$	
		R_α	R_A	R_α'	R_A'
Einfach gebundener Kohlenstoff	C	5·0	4·86	2·48	2·43
Wasserstoff	H	1·3	1·29	1·04	1·02
Einfach gebundener Sauerstoff	O'	2·8	2·71	1·58	1·56
Doppelt gebundener Sauerstoff	O''	3·4	3·29	2·34	2·29
Chlor	Cl	9·8	9·53	6·02	5·89
Brom	Br	—		8·95	
Jod	J	—		13·99	
Einfach gebundener Stickstoff	N'	—		3·02	
Refractionswert der Aethylenbindung	=	—		1·78	
„ „ Acetylenbindung	≡	—		2·18	

Die Atomrefraction des einfach verketteten Kohlenstoffatoms rC' ergiebt sich zu 2·48. Man leitet zunächst den Werth der Gruppe CH_2 aus den homologen Reihen der paraffinischen Abkömmlinge her. Der Werth für den Wasserstoff H_2 folgt aus der Refraction von C_nH_{2n+2} durch Subtraction des Werthes nCH_2 davon. Aus diesem Werth und dem von CH_2 ergiebt sich dann der von C. Dieser Werth stellt aber auch die Atomrefraction des Kohlenstoffes dar, unabhängig davon, dass er mit einem anderen Kohlenstoffatom verkettet ist. Denn die mit ihm berechneten Molecularrefractionen von Verbindungen, die nur ein Atom Kohlenstoff enthalten, stimmen mit den direct gefundenen überein.

Bei dem Sauerstoff haben wir das Verhalten des einfach und des doppelt gebundenen zu unterscheiden.

Die Refraction des doppelt an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffs ergiebt sich aus $r(C_nH_{2n}O'') - nr(CH_2)$.

Der Mittelwerth der gefundenen Werthe ist $rO'' = 2·34$.

Die Atomrefraction des Hydroxylsauerstoffes und Alkylsauerstoffes $_{C}—O_{—H}$ und $_{C}—O_{—C}$ ergiebt sich, wenn man von der Molecularrefraction der Säuren oder Ester die der Ketone oder Aldehyde subtrahirt. Sie ergiebt sich zu 1·58.

Der Hydroxyl- und Alkoxylsauerstoff besitzt denselben Werth. Einfach an Kohlenstoff gebundener Sauerstoff hat also in beiden Fällen denselben Werth.

Digitized by Google

Der Doppelbindung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff kommt demnach ein Refractionsincrement zu, das den Betrag $2·34 - 1·58 = 0·76$ hat.

Kohlenstoff. Für den reinen Kohlenstoff, den Diamant, hat SCHRAUF (55) erhalten: $A = 2·3785$, $d = 3·516$.

Daraus folgt die Atomrefraction des reinen mit sich selbst verbundenen Kohlenstoffs zu:

$$\frac{A^2-1}{A^2+2}\cdot\frac{1}{d} = 2·076, \qquad \frac{A-1}{d} = 4·705.$$

Werthe, wie sie sich etwa auch für den einfach gebundenen Kohlenstoff ergeben. Es ist also nicht die Bindung des Kohlenstoffs an den Kohlenstoff, welche die Steigerung der Atomrefraction hervorruft.

Die aus den beobachteten Brechungsindices und den daraus berechneten Molekularrefractionen sich ergebenden Resultate stellt BRÜHL folgendermaassen zusammen:

1. Stellungsisomere Körper haben gleiche moleculare Refraction, sättigungsisomere dagegen verschiedene. (Unter sättigungsisomeren sind Substanzen verstanden, bei denen die mehrwertigen Atome in verschiedener Weise verbunden sind).

2. Polymere Körper zeigen niemals ein gleiches specifisches Brechungsvermögen oder eine den Moleculargewichten entsprechende multiple Molecularrefraction.

3. Umwandlung mehrfacher Bindungen der Atome in einfache hat stets Refractionsverminderung zur Folge, einerlei, welches der Vorgang ist (Polymerisation oder Isomerisation).

4. Der optische Effekt der Aufhebung mehrfacher Bindungen ist auch derselbe, ob hier offene Atomketten resultiren (Amylen-Diamylen) oder ringförmige Gebilde mit einer Ringgruppe (Paraldehyd, Cymhydren, Menthol etc.) oder mit mehreren Ringen (Pinene, Cyneol).

5. Die Molekularrefraction wahrer gesättigter Körper ist sehr nahe gleich der Summe der Atomrefractionen der ein Molekül zusammensetzenden Atome, jedes als einfach gesättigt gebunden gerechnet. Gesättigte Körper sind alle diejenigen, in denen keine mehrfache Atombindung vorkommt.

6. Alle ungesättigten Körper zeigen ein Refractionsincrement, welches der Zahl der vorhandenen Aethylen-, Acetylen- und Carbonylbindungen angenähert proportional ist. Die Proportionalität trifft im Ganzen und Grossen um so genauer zu, je weniger sich die Körper durch grosse Dispersion auszeichnen.

Wir werden nun im Folgenden diese Sätze specieller betrachten und vor Allem auf die grossen Abweichungen von denselben aufmerksam machen.

Inwieweit der Satz 1. gültig ist, mögen folgende Werthe zeigen.

Isomere und homologe Ester sind von LONG (56) untersucht worden und zwar zwischen 15 und 23°, daraus berechnen sich im Mittel folgende Werthe für $M\frac{n-1}{d}$ und $M\frac{n^2-1}{n^2+2}\frac{1}{d}$. Die Zahlen gelten für die D-Linie.

	$M\frac{n-1}{d}$	$M\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$		$M\frac{n-1}{d}$	$M\frac{n^2-1}{n^2-2}\cdot\frac{1}{d}$
Methylformiat . .	21·27	13·09	Amylhutyrat . . .	75·10	45·36
Propylformiat . .	37·07	22·61	Methylisohutyrat .	44·02	26·82
Isohutylformiat . .	45·66	28·43	Aethylisohutyrat . .	51·73	31·47
Methylpropionat . .	36·00	21·95	Propylisohutyrat . .	58·90	35·74
Aethylpropionat . .	44·02	26·78	Isohutylisohutyrat .	67·15	40·71
Propylpropionat . .	51·71	31·39	Isohutylvalerat . .	75·00	45·38
Isbntylpropionat . .	59·43	36·35	Propylvalerat . . .	67·31	40·76
Amylpropionat . .	67·27	40·69	Amylisobutyrat . .	75·06	45·39
Isohutylbutyrat . .	67·50	40·85			

Diese Zahlen zeigen, dass wohl in vielen Fällen isomere Körper mit gleichen Bindungsverhältnissen nahezu gleiche Molekularrefraction besitzen, dass aber auch häufig Abweichungen vorkommen, so besonders, wenn man Iso- und normale Verbindungen vergleicht (vergl. Isobutylformiat und Aethylpropionat, Isobutylpropionat und Propylisobutyrat). Meist entspricht auch dem Uebergang von der Methyl- zur Aethylverbindung ein grösserer Zuwachs als demjenigen von der Aethyl- zur Propylverbindung.

Digitized by Google

Es kann daher auch das Refractionsäquivalent (CH_2) nicht constant sein.

Die folgende Tabelle giebt die von BRUEHL aus den Beobachtungen abgeleiteten Refractionsincremente für eine Aethylendoppelbindung, bei Verbindungen, die deren 1, 2, 3 enthalten.

Körper mit einer Aethylenbindung.

		Refr.-Increment
Methylacrylat	$C_4H_6O'O''$	1·44
Allylalkohol	C_3H_6O'	1·59
Allylacetat	$C_5H_8O'O''$	1·62
Allylchlorid	C_3H_5Cl	1·66
Allyldiäthylcarbinol	$C_8H_{16}O'$	1·66
Allyldipropylcarbinol	$C_{10}H_{20}O'$	1·67
Allylchlorpropylacetat	$C_8H_{13}ClO'O''$	1·70
Methacrylsäure	$C_4H_6O'O''$	1·72
Allylchlorpropylalkohol	$C_6H_{11}ClO'$	1·75
Amylen	C_5H_{10}	1·84
Allyldimethylcarbinol	$C_6H_{12}O'$	1·90
Allylmethylpropylcarbinol	$C_8H_{16}O'$	1·93
Isopropylallyldimethylcarbinol	$C_9H_{18}O'$	1·96
Isopropylallyldimethylcarbinolmethyläther	$C_{10}H_{20}O'$	1·97
Allyläthyläther	$C_5H_{10}O'$	2·01
Acroleïn	C_3H_4O''	2·07
Octylen	C_8H_{16}	2·13
Allylbromid	C_3H_5Br	2·19
Aethylcrotonat	$C_6H_{10}O'O''$	2·29
		Mittel: 1·85

Körper mit zwei Aethylenbindungen.

		Refr.-Increment
Diallylpropylcarbinol	$C_{10}H_{18}O'$	3·17 = 2 · 1·59
Diallylmethylcarbinol	$C_8H_{14}O'$	3·31 = 2 · 1·66
Valerylen	C_5H_8	3·44 = 2 · 1·72
Diallylcarbinol	$C_7H_{12}O'$	3·46 = 2 · 1·73
Methoxyldiallylessigsäure	$C_{11}H_{18}O_2'O''$	3·48 = 2 · 1·74
Diallyl	C_6H_{10}	3·49 = 2 · 1·75
Aethylhexyliden	C_8H_{14}	4·07 = 2 · 2·04
		Mittel: 3·49 = 2 · 1·75

Benzolverbindungen.

		Refr.-Increment
Metaxylol	C_8H_{10}	4·49 = 3 · 1·50
Brombenzol	C_6H_5Br	4·73 = 3 · 1·58
Chlorbenzol	C_6H_5Cl	4·80 = 3 · 1·60
Benzol	C_6H_6	4·81 = 3 · 1·60
Benzylalkohol	C_7H_8O'	4·97 = 3 · 1·66
Phenol	C_6H_6O'	5·05 = 3 · 1·68
Aethylhydrocinnamat	$C_{11}H_{14}O'O''$	5·09 = 3 · 1·70
Anilin	C_6H_7N'	5·09 = 3 · 1·70
Toluol	C_7H_8	5·11 = 3 · 1·70
Aethylbenzol	C_8H_{10}	5·20 = 3 · 1·73
Orthotoluidin	C_7H_9N'	5·24 = 3 · 1·75
Phenylpropylalkohol	$C_9H_{12}O'$	5·37 = 3 · 1·79

Benzolverbindungen.		Refr.-Increment
Anisol	C_7H_8O'	5·45 = 3 · 1·82
Methylbenzoat	$C_8H_8O'O''$	5·47 = 3 · 1·82
Mesitylen	C_9H_{12}	5·53 = 3 · 1·84
Aethylbenzoat	$C_9H_{10}O'O''$	5·56 = 3 · 1·85
Thymol	$C_{10}H_{14}O'$	5·71 = 3 · 1·90
Benzaldehyd	C_7H_6O''	5·83 = 3 · 1·94
Benzoylchlorid	C_7H_5ClO''	5·87 = 3 · 1·96
Dimethylanilin	$C_8H_{11}N'$	6·08 = 3 · 2·03
Nitrobenzol	$C_6H_5N'O_2'$	6·09 = 3 · 2·03
Phtalylchlorid	$C_8H_4Cl_2O_2''$	6·09 = 3 · 2·03
Methylsalicylsäure	$C_8H_8O_2'O''$	6·14 = 3 · 2·05
Salicylaldehyd	$C_7H_6O'O''$	6·51 = 3 · 2·17
	Mittel:	5·43 = 3 · 1·81

Aus diesen Zahlen geht nun hervor, dass in der That dem Entstehen von Aethylenbindungen ein Increment entspricht, ob dasselbe aber auch nur angenähert constant ist, ist eine andere Frage. Bruehl glaubt aus den Zahlen schliessen zu können, dass die Refractionsincremente für eine Aethylenbindung nahezu constant nämlich 1·8 sei. Er stützt seinen Schluss auf die Betrachtung der Mittel der Incremente, die ja in der That in den drei Reihen sich nahezu wie 1:2:3 verhalten. Betrachtet man aber nicht die Mittel, sondern die Zahlen selbst, so sieht man, dass dieser Schluss mit grosser Vorsicht aufzunehmen ist.

Die Abweichungen vom Mittel aus etwaigen Beobachtungsfehlern zu erklären, die auch nicht die Grösse der Abweichungen erklären können, erscheint kaum statthaft. Es könnten dieselben ja auch die Divergenzen vermehren. Das niedrigste Refractionsincrement für drei Aethylenbindungen schliesst sich fast unmittelbar an das höchste für zwei an, 4·49 an 4·07. Die extremen Werthe für 3 Bindungen 4·49 und 6·51 weichen mehr von einander ab, als nach den Mittelwerthen einer Aethylenbindung entsprechen sollte.

Würde die Aethylenbindung stets mit einer gleichen Aenderung der Molecularrefraction verbunden sein, so müsste, wenn sie den von Brühl angegebenen Werth besässe, stets die Molekularrefraction, wenn ein ungesättigter Körper durch Austritt von zwei Wasserstoffatomen entsteht, ungeändert bleiben. Aus den Zahlen von Weegmann folgt aber, dass in manchen Fällen, so beim Uebergang von Aethylendibromid zu Aethylenbromid und Aethylidenbromid und von Tribromäthylen zu Vinyltribromid die Molecularrefraction wächst, und zwar gar nicht unbeträchtlich.

Die folgende Tabelle enthält die zur Bestimmung des Refractionsincrementes der Acetylenbindung dienenden Daten:

	Refr.-Incr. (n-Formel).	Refr.-Incr. (n^2-Formel).
Propargylalkohol	1·67	1·65
Propargyläthyläther	2·31	2·24
Propargylacetat	1·75	2·01
Heptiden	3·23	2·62
Acetenylbenzol	4·73	3·09

Bruehl erniedrigt den letzten Werth noch um 0·7, um der starken Dispersion Rechnung zu tragen und erhält dann als Mittel für die Acetylenbindung in der n^2-Formel 2·18.

Die grössten Abweichungen der Werthe für die Acetylenbindung sind ohne diese Correktur 1·4, mit derselben 0·97. Aus der Bestimmung der Brechung an Acetylen und Aethylen etc. ergiebt sich ein Increment am Acetylen 2·40, am Aethylen 2·07.

Das Increment für die Acetylenbindung ist also etwas grösser, aber durchaus nicht doppelt so gross als das für die Aethylenbindung.

Während im Allgemeinen die n- und n^2-Formeln zu analogen Resultaten für die Beziehungen zwischen den verschiedenen Atomrefractionen führen, so ist das doch nicht stets der Fall. Aus den folgenden Zahlen

Digitized by Google

	$\frac{n-1}{d}$	$\frac{n^2-1}{n^2+2}\cdot\frac{1}{d}$
Refractionswerth der Aethylen-Bindung	= 2·30	1·78
„ „ Acetylen- „ in den Propargylen	= 1·90	1·99

sieht man, dass nach der n-Formel sich beim Uebergang aus der ungesättigten Aethylenbindung in die noch ungesättigtere Acetylenbindung die Refraction nicht nur nicht erhöht, sondern sogar erniedrigt wird. Bei der n^2-Formel gestalten sich dagegen die Verhältnisse ganz regelmässig.

Die der Naphtalinreihe angehörigen Körper zeigen alle ein sehr grosses Dispersionsvermögen (57), das fast doppelt so gross ist wie das in der Benzolreihe. Die Refractionsincremente weichen denn auch hier sehr beträchtlich von den berechneten ab. Schreibt man dem Naphtalin fünf Doppelbindungen zu, so müsste nach der n^2-Formel die molekulare Refraction um $5 \times 1{\cdot}78 = 8{\cdot}90$ die berechnete ohne Rücksichtnahme auf die Doppelbindungen übersteigen, sie übersteigt dieselbe aber in dem von Bruehl berechneten Fall um 9·75—11·01. Nach der n-Formel würde der berechnete Ueberschuss $5 \times 2{\cdot}4 = 12$ betragen, er beträgt aber nach Nasini 16·04—18·22. Dass diese sehr grossen Abweichungen wesentlich von der Dispersion herrühren, sucht Bruehl (58) dadurch zu begründen, dass beim Bromnaphtalin, das die kleinste Dispersion hat, auch die Abweichungen am kleinsten sind.

Gladstone (59) nimmt ferner an, dass die Verbindungen, in denen die Valenzen des einen oder anderen Kohlenstoffatomes an andere Kohlenstoffatome gebunden sind und schon an sich eine grössere Refraction als die normale haben (Doppelbindungen wie bei den Olefinen und im Benzolkern), auch anormale Zuwächse der Molekularrefraction zeigen. Nun sind in der That in den Naphtalinderivaten, im Anethol, im Zimmtalkohol etc., die anormale Molekularrefractionen zeigen, derartige Kohlenstoffatome enthalten.

Nasini (60) glaubt nicht, dass diese Hypothese genüge, um die Thatsachen zu erklären, da sich keine Proportionalität zwischen den numerischen Werthen dieser Zuwächse und der Zahl dieser Kohlenstoffatome findet, und weil auch Verbindungen von gleicher Constitution, wie die verschiedenen Naphtalinderivate sehr verschiedene Zuwächse liefern.

In manchen Fällen beobachtet man beträchtliche Steigerungen der Dispersion und Molekularrefraction gegenüber der berechneten, auch wenn keine Doppelbindungen auftreten. Dies ist besonders der Fall, wenn man an einen Benzolkern Seitenketten der Olefine anhängt, dabei ergiebt sich aus den vorliegenden Messungen, dass die Molekularrefraction nicht anormal zunimmt, falls eine Olefingruppe sich mit dem Benzolkern verbindet durch eines der gesättigten Kohlenstoffatome; hat dagegen die Vereinigung statt durch Vermittelung eines ungesättigten Kohlenstoffatoms, so wachsen Refraction und Dispersion.

Bestätigungen für diesen Satz bieten die folgenden Verbindungen:

		R_α gef.	R_α ber.	R'_α gef.	R'_α ber.
Allylphenat	$C_6H_5 \cdot O \cdot C_3H_5$	70·45	70·40	41·23	41·42
Zimmtalkohol . . .	$C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot CH_2OH$	73·83	70·40	42·45	41·42
Allylparacresolat . .	$C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot OC_3H_5$	78·79	78	45·98	45·98
Anehol	$C_6H_4 \cdot OCH_3 \cdot C_3H_5$	82·95	78	47·97	45·98

Eine Bestätigung für die obige Annahme bietet auch das Phenylbutylen, $C_6H_5 - CH_2 - CH = CH - CH_3$, in dem keines der von Gladstone angenommenen Kohlenstoffatome vorhanden ist. Es hat eine normale Refraction, d. h. es verhält sich wie eine Mischung aus Phenyl und Butylen; auch die Dispersion übersteigt nicht diejenige der aromatischen Verbindungen mit Seitenketten.

Wenn nun auch die für die Refractionsincremente aufgestellten Sätze nur sehr rohe Annäherungen an die wirklichen Verhältnisse darstellen, so können sie doch in manchen Fällen zur Aufklärung der Constitution beitragen, oder wenigstens als Stütze für die auf anderem Wege bereits erschlossenen Constitutionsformeln verwandt werden, gerade wie eine auch ziemlich ungenaue Bestimmung der Dampfdichte über das Molekulargewicht einer Verbindung in vielen Fällen zu entscheiden vermag. Indess sind alle derartigen Schlüsse aus den optischen Eigenschaften mit grosser Vorsicht aufzunehmen.

Digitized by Google

Wir wollen an einem Beispiel zeigen, wie BRÜHL versucht hat, die Constitution der Körper aus der Molekularrefraction abzuleiten. Wir wählen das Benzol. In Frage kommen hauptsächlich zwei Formeln.

Bei der ersten haben wir drei einfache und drei doppelte Bindungen, bei der zweiten dagegen neun einfache. Im ersten Fall müsste das Benzol ein Refractionsincrement von etwa $3 \times 1{\cdot}78$ besitzen, im zweiten Fall dagegen die aus der empirischen Zusammensetzung folgende Molekularrefraction $R = 21{\cdot}12$. Die Molekularrefraction ist nun 25·93, daraus folgt ein Refractionsincrement $3 \times 1{\cdot}60$. Man kann auch vom Acetylen ausgehen. Seine Molekularrefraction ist aus den Zahlen von MASCART berechnet 7·04, aus der empirischen Zusammensetzung berechnet sie sich zu 9·06, der Acetylenbindung entspricht also 2·03, was mit dem früher gefundenen Werth 2·18 recht gut übereinstimmt. Entstände nun das Benzol aus drei Molekülen Acetylen, so dass drei dreifache Bindungen in neun einfache übergehen, so müsste das Refractionsäquivalent dreier Acetylenbindungen $3 \times 2{\cdot}02 = 6{\cdot}06$ verschwinden. Die Beobachtung ergiebt aber, dass nur ein Increment von $1{\cdot}19 = 3 \times 0{\cdot}40$ verschwindet. 0·40 entspricht aber der Umwandlung einer Acetylenbindung in eine Aethylenbindung. Es sind demnach drei dreifache Bindungen in drei doppelte und drei einfache verwandelt.

In ganz derselben Weise hat BRÜHL nachzuweisen gesucht, dass die Formel für das Naphtalin die von ERLENMEYER gegebene ist (wegen der speciellen Ausführungen ist zu vergleichen BRÜHL, Zeitschr. für phys. Chemie I, pag. 309. 1887).

Alle die obigen Betrachtungen setzen implicite voraus, dass den einwertigen Elementen wie dem Wasserstoff, dem Chlor etc. eine constante Atomrefraction beigelegt wird. In der That berechnet sich auch nahezu derselbe Werth aus allen organischen Verbindungen für *H* und *Cl*. Eine Stütze sieht BRUEHL auch darin, dass die Molekularrefraction des Chlorwasserstoffs gleich ist der Summe der Atomrefractionen des freien Wasserstoffs und Chlors, wie er sich aus Messungen an den betreffenden Gasen ergiebt, indess ist doch zu beachten, dass wir es hier nicht mit freien Atomen zu thun haben, sondern solchen, die an gleichartige gebunden sind.

Dass diese Constanz der Atomrefraction aber nicht absolut richtig ist, zeigt u. a. das Folgende:

Für das Brom liegt eine Reihe neuerer Bestimmungen vor. Dieselben ergeben für dessen Atomrefraction aus den folgenden Verbindungen die beigesetzten Werthe, wobei den sonst in der Verbindung enthaltenen Elementen die BRUEHL'schen Werthe gegeben sind.

		R_α	R'_α
Aethylenbromid	$C_2H_4Br_2$	15·46	8·86
Aethylidenbromid	$C_2H_4Br_2$	15·68	9·09
Acetylentetrabromid	$C_2H_2Br_4$	15·29	8·65
Acetylidentetrabromid	$C_2H_2Br_4$	15·58	8·84
Acetylendibromid	$C_2H_2Br_2$	15·04	8·66
Vinyltribromid	$C_2H_3Br_3$	15·54	8·86
Aethylbromid	C_2H_5Br	15·04	8·84
	Mittel	15·38	8·83
	BRUEHL's Werth	15·39	8·94

Die Werthe für die Atomrefraction des Broms liegen demnach recht weit auseinander.

Zu beachten ist noch, dass je weiter die Körper in ihrer ganzen Anlage von denjenigen abweichen, aus deren Beobachtung die Sätze pag. 469 abgeleitet sind, um so weniger eine Uebereinstimmung mit diesen stattfindet. Innerhalb derselben Gruppe von Verbindungen gelten aber die Sätze ziemlich genau.

HORSTMANN (61) hat die Körper mit ringförmigen Bindungen solchen mit kettenartigen gegenübergestellt.

Gegen die obigen, besonders von BRÜHL, entwickelten Anschauungen über den Einfluss der mehrfachen Bindungen auf die Molekularrefraction und gegen die später zu besprechende Anwendung zur Ermittelung der chemischen Constitution sind mehrfache Einwände erhoben worden. THOMSEN meint, man könne mit einem mittleren Werth der Atomrefraction des Wasserstoffs und Kohlenstoffs dieselben Resultate wie BRÜHL erzielen. NASINI ist der Ansicht, dass der Einfluss

Digitized by Google

der Dispersion in deo meisteo Fälleo zu gross sei, als dass er sich eliminiren lasse, vor allem bei stark dispergirenden Substanzen. (Ueber Einwände von KETTELER vergl. oben.)

Stickstoff. Für den Stickstoff hat GLADSTONE (62) für die Linie *A* des Sonoenspectrums und die *n*-Formel die folgenden Werthe aus den beigesetzten Verbindungen berechnet:

Für den Stickstoff*) ist die Atomrefraction bei:

CH_3NH_2	$C_2H_5NH_2$	$(C_2H_5)_2NH$	$(C_2H_5)_3N$	$C_3H_5NH_2$	C_3H_7N	C_7H_9N	$C_5H_{11}N$
5·46	5·37	5·06	5·12	4·51	5·04	6·39	6·15

CH_3ON	C_2H_5ON
5·07	5·07

Für Stickstoff in NH_3 in wässriger Lösung folgt etwa 5·60, io alkoholischer 5·07. Die Zahleo sind also sehr verschieden. Für die Gruppe NO_2 ergeben sich die folgenden Werthe:

$C_2H_5NO_2$	$C_2H_5ONO_2$	$C_6H_2O_3(NO_2)_6$	$C_3H_5NO_2$	$C_2H_4(NO_2)_2$
11·14	11·77	6 (11·99)	12·11	2 (12·14)

$C_6H_6NNO_2$ (1)	$C_7H_7NO_2$	$C_7H_5(NO_2)_3$	$C_7H_5O_2NO_2$ (2)	$C_7H_5O_2NO_2$ (3)
14·00	12·52	3 (13·38)	12·40	12·58

1. α-Nitranilin. 2. α-Nitrobenzoesäure. 3. β-Nitrobenzoesäure.

In gesättigten Verbindungen ist der Werth für NO_2 etwas kleiner, in den ungesättigten etwas grösser als 12.

Schwefel. Ausser beim Kohlenstoff ist der Einfluss der Art der Biodung auf die Molekularrefractioo sehr eingehend beim Schwefel untersucht worden. Aus den eiofachsten Verbindungen wie Aethylmercaptan, Aethylsulfid, Aethyldisulfid, den einfach und doppelt geschwefelten Aethylkohleosäureäthern, dem Schwefelkohlenstoff folgt zuoächst für die Linie *A* der CAUCHY'schen Formel, wenn man setzt (63)

	C	*H*	*O'*	*O''*	*Cl*	*s*
R_A	4·86	1·29	2·71	3·29	9·53	2·00
R'_A	2·43	1·02	1·56	2·29	5·89	1·59

s bedeutet die Erhöhuog voo *R* durch je eioe neu hinzutreteode Doppelbiodung des Kohlenstoffs.

	R_A	R'_A
S'	13·53	7·65
S''	15·09	8·84

Die Werthe von *S'* liegen zwischen 13·31 und 13·48 resp. 7·46 und 7·89, die von *S''* zwischeo 14·98 und 15·20 resp. 8·80 und 8·88.

Aoders gestalten sich die Verhältnisse, weno man die Sulfocyanate (Rhodanate) und die Isosulfocyanate (Senföle) betrachtet.

Die folgenden Zahlen geben die Unterschiede zwischen den berechneten und gefundenen Werthen und zwar für die Linie Hα. Für die Atomrefractionen der Elemente ausser dem Schwefel siod die Zahlen von BRÜHL zu Grunde gelegt. Für die *n*-Formel ist $S' = 14·0$, $S'' = 16·03$, $N = 5·8$. Für die n^2-Formel $S' = 7·87$, $S' = 9·02$, $N = 3·02$.

Name	Formel	Diff. R_α	Diff. R_α'
Methylsulfocyanat . . .	C_2H_3NS	− 2·05	− 0·10
Aethylsulfocyanat	C_3H_5NS	− 1·46	+ 0·23
Methylisosulfocyanat . . .	C_2H_3NS	− 0·21	+ 0·65
Aethylisosulfocyanat . . .	C_3H_5NS	+ 0·91	+ 1·30
Allylisosulfocyanat . . .	C_4H_5NS	+ 0·01	+ 0·77
Pheoylisosulfocyanat . . .	C_7H_5NS	+ 5·97	+ 3·12
Tiophen	C_4H_4S	− 0·30	+ 0·40
Allylsulfid	$C_3H_{12}S$	− 0·16	+ 0·02
Methyläthylxanthogenat . .	$C_4H_8OS_2$	+ 2·32	+ 1·40
Aethyläthylxanthogeoat . .	$C_5H_{10}OS_2$	+ 1·01	+ 0·96
Aethyldioxysulfocarbonat .	$C_6H_{10}O_2S_4$	+ 9·38	+ 4·89
Methylpropylxanthogenat .	$C_5H_{10}OS_2$	+ 2·39	+ 1·48
Aethylpropylxanthogenat .	$C_6H_{12}OS_2$	+ 2·84	+ 1·73
Propyldioxysulfocarbonat .	$C_8H_{14}O_2S_4$	+ 9·71	+ 5·12

*) Dabei ist gesetzt C in C_nH_n 5·95, C in C = C 6·1, O = 2·8, O'' = 3·4.

Digitized by Google

Die Zahlen, die der *n*-Formel entsprechen, zeigen, dass die Senföle (Isosulfocyanate) normale Refractionen besitzen, die Rhodanate dagegen eine zu kleine haben, nach der n^2-Formel sind die der Rhodanate normal, die der Senföle dagegen zu gross. Eine Ausnahme macht das Phenylisosulfocyanat, das eine ganz ausnahmsweise hohe Refraction besitzt.

Aus den Beobachtungen am Kohlensäureäther und seinen geschwefelten Substitutionsprodukten hat sich für die Grösse *A* der CAUCHY'schen Formel ergeben

	R_A	R_A'
$OC_2H_5COSC_2H_5$	S' = 13·67	7·90
$SC_2H_5COSC_2H_5$	S' = 14·33	7·96
$OC_2H_5CSOC_2H_5$	S'' = 15·20	9·09
$SC_2H_5CSOC_2H_5$	S'' = 16·31	9·44
$SC_2H_5CSSC_2H_5$	S'' = 17·45	9·33

Treten zwei, drei oder gar vier Schwefelatome in eine Verbindung, so steigt die Refraction enorm über die berechnete.

Woher diese grossen Unregelmässigkeiten kommen, ist noch nicht recht ersichtlich. Wie ungemeine Verschiedenheiten die Atomrefraction des Schwefels annehmen kann, zeigen die folgenden für den Schwefel aus anorganischen Stoffen abgeleiteten Werthe, wobei man denselben entweder zwei-, vier- oder sechswerthig annehmen kann.

Schwefel:	zweiwerthig		vierwerthig		sechswerthig	
	R_A	R_{A^2}	R_A	R_{A^2}	R_A	R_{A^2}
$C_4H_{10}SO_3$	8·91	5·25	8·33	4·52	7·75	3·79
H_2SO_4	9·01	5·24	8·43	4·51	7·85	3·78
SO_2	8·10	6·37	6·94	4·91	—	—
SO_3	8·37	5·32	7·79	4·59	6·63	3·13

Aus den obigen Zahlen geht hervor, dass der Schwefel in diesen anorganischen Verbindungen eine weit kleinere Atomrefraction besitzt als in den organischen.

Dass dies nicht von der Art der Bindung herrührt, zeigt, dass die aus der Verbindung $S(C_2H_5)_3J$ sich ableitende Atomrefraction des Schwefels ausnehmend hoch ist (20 für die *n*-Formel und die Linie *C*). Die Bindung an dem Kohlenstoff kann auch nicht die Ursache für die hohe Refraction geben, denn in dem Thionylchlorid, $SOCl_2$, besitzt der Schwefel eine eben so grosse Atomrefraction, wie in dem Mercaptan. Die Erhöhung in diesem Fall kann nicht herrühren von dem Chlorgehalt, da die Chlorsulfonsäure, $HO-SO_2-Cl$, die aus SO_3 und HCl berechnete Molekularrefraction zeigt. Auch die unmittelbare Bindung eines Schwefelatomes an Chlor oder ein Alkoholradical kann die Steigerung nicht hervorrufen, denn es ist:

	R_α	R_α'
$C_2H_5 \cdot SO_2 \cdot OC_2H_5$	50·29	30·42
$SO(OC_2H_5)_2$	52·44	31·62

Die Atomrefraction des Schwefels ist also im zweiten Fall um zwei grösser als im ersten.

Aus den Strukturformeln lassen sich daher die Eigenthümlichkeiten des Schwefels nicht erklären.

Ob auf diese Unregelmässigkeiten sekundäre Umstände von Einfluss sind, wie die Natur des Elementes, das mit dem Schwefel verbunden ist, bleibt noch zu untersuchen.

Einen Einfluss könnte die hohe Dispersion des Schwefels haben, welche die Erscheinungen deutlicher zu Tage treten lässt, die bei der schwächeren des Kohlenstoffes weniger hervortreten. Diese sind aber gewiss nicht so aufzufassen, als ob sie nur die einfachen Gesetze verdeckten, sondern diese einfachen Gesetze existiren ebensowenig streng als das von MARIOTTE und GAY-LUSSAC bei Gasen.

Auf die Betrachtungen von SCHRAUF der die Brechungsvermögen des krystallisirten Schwefels mit dem schwefelhaltiger Verbindungen in Beziehung bringt, sei nur verwiesen.

Nach BRÜHL (66) sollen stets diejenigen Isomeren das höhere Refractionsvermögen haben, die die grössere Verbrennungswärme besitzen.

Eine Ausnahme bildet Methylsulfocyanat (Verbrennungswärme 398950, $R = 33 \cdot 80$) und das Methylsenföl [Verbrennungswärme 392060, $R = 35 \cdot 75$ (NASINI)].

Ebenso haben die Körper mit grosser Molekularrefraktion, also mit sogen. Doppelbindungen ein grösseres Molekularvolumen. Dies alles spricht vom physikalischen Gesichtspunkt dafür, dass die Doppelbindungen lockerer als die einfachen sind, womit auch das chemische Verhalten in vollkommener Uebereinstimmung ist.

In Bezug auf die Veränderung der Atomrefraction bei doppelten Bindungen hat E. WIEDEMANN (65) folgende Anschauungen entwickelt.

Sämmtliche Betrachtungen bei der Berechnung der Atomrefraction setzen voraus, dass die einzelnen Atome in das Molekül stets mit gleich beschaffenen Aetherhüllen eintreten, da nur dann die Molekularrefractionen sich als Summe der einzelnen Atomrefractionen darstellen kann, wie sich aus der Theorie von LORENZ und LORENTZ ergiebt. Da die doppelten Bindungen aber die Atomrefractionen verändern, so folgt daraus, dass mit denselben wesentliche Veränderungen in den Aetherhüllen der Atome vor sich gehen. Sie bestehen wahrscheinlich, da der Brechungsindex wächst, in einer Aufnahme von freiem Aether in die um die Atome gelagerten Aetherhüllen oder aus einem äquivalenten Vorgang. Die Atome selbst werden dann auseinander gerückt und die Moleküle nehmen einen grösseren Raum ein, wie dies auch das grössere Molekularvolumen der sogenannten ungesättigten Verbindungen gegenüber dem der gesättigten bestätigt. Sind aber die Atome weiter auseinander gerückt, so müssen sie auch leichter chemischen Einwirkungen, der Aufnahme neuer Atome, wie z. B. bei der Bildung von Bichloräthylen aus Chlor und Aethylen etc., zugänglich sein, worauf auch BRÜHL aufmerksam gemacht hat. Dass nur drei solcher verschiedener Bindungsformen, charakterisirt durch drei ihnen eigenthümliche Atomrefractionen, existiren, würde sich darauf zurückführen lassen, dass der Aether in nur drei stabilen Anordnungen um die Atome sich lagern kann.

Dispersion.

Von grosser Bedeutung sind noch die Beziehungen zwischen Dispersion, Brechungsindex und chemischer Zusammensetzung.

Man hat z. B. die Abweichungen von gewissen für die Molekularrefraction aufgestellten Gesetzen aus der Dispersion der betreffenden Körper zu erklären gesucht.

Als Maass für die Dispersion nimmt man mit GLADSTONE den Unterschied zwischen den Brechungsindices der rothen und violetten Wasserstofflinie oder die Constante B der CAUCHY'schen Formel. Dabei macht man die Voraussetzung, dass die Constante C in derselben Null ist. Legt man diese Grösse zu Grunde, so ist die Dispersion eine mit der Temperatur schnell abnehmende Grösse. Daher ist es richtiger, die obigen Grössen noch durch die Dichte zu dividiren.

Specifische Dispersion nennt man mit GLADSTONE (71) die Grösse $\frac{n_H - n_A}{d}$, wo n_H und n_A die Brechungsindices für die H- und A-Linie des Sonnenspektrums sind oder B/d.

Die molekulare Dispersion (oder das Dispersionsäquivalent) ist die obige Grosse, multiplicirt mit dem Molekulargewicht und hieraus berechnen sich Atomdispersionen unter der Annahme, dass jedes Molekül mit einer ihm eigenen Dispersion, die nur durch die Art der Bindung verändert wird, in die Verbindungen eintritt.

SCHRAUF hat folgende drei Ausdrücke als Maass für die specifischen Dispersionsäquivalente resp. Molekular-Dispersionen vorgeschlagen und theoretisch zu begründen versucht:

$$MB \cdot d^{-1}, \quad MBd^{-2}, \quad MBd^{-3}.$$

Der letzte genügt am vollkommensten der Bedingung, dass für die Dispersion der Glieder einer homologen Reihe die einfachsten Beziehungen sich zeigen (67).

Die specifische Dispersion ist eine von der Temperatur fast unabhängige Constante nach GLADSTONE.

KETTELER hat den Satz aufgestellt, dass

$$\frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\beta^2 - 1} = \text{Const.}_1,$$

Digitized by Google

unter α und β zwei beliebige Farben verstanden bei beliebiger Dichte. Diese Gleichung lässt sich auch auf die Form bringen:

$$\frac{n_\alpha^2 - n_\beta^2}{n_\alpha^2 - 1} = \text{Const.}_2,$$

für Gase endlich kann man sie auch schreiben

$$\frac{n_\alpha - n_\beta}{n_\alpha - 1} = \text{Const.}_3.$$

Dies stimmt mit der von LORENZ gegebenen allgemeinen Formel für die Gase im Wesentlichen überein.

LORENZ bestimmt nämlich die Dispersion durch

$$\alpha = \frac{P_\alpha - P_\beta}{P_\alpha},$$

wo P_α und P_β die den Wellenlängen α und β entsprechende Grössen P sind. Für Gase und Dämpfe geht diese Gleichung über in

$$\alpha = \frac{n_\alpha - n_\beta}{n_\alpha - 1},$$

P_α ist hierbei

$$P_\alpha = \frac{n_\alpha^2 - 1}{n_\alpha^2 + 2} \cdot \frac{1}{d}.$$

Für die molekulare Dispersion der einzelnen Metalle liegen noch wenig Messungen vor.

Für die molekulare Dispersion $\frac{\mu_G - \mu_A}{d} M$ der verschiedenen Alaune ergaben sich folgende Werthe (70):

Substanz	Aluminium	Chrom	Eisen	Indium	Gallium
Ammoniumsalz . . .	8·40	9·91	12·11	—	—
Natriumsalz	7·65	—	—	—	—
Methylaminsalz . . .	8·47	—	—	—	—
Kaliumsalz	7·92	9·73	11·31	—	—
Rubidiumsalz	8·36	9·87	11·86	8·98	8·73
Cäsiumsalz	8·44	10·15	12·28	—	—
Thalliumsalz	10·98	12·13	14·45	—	—

Hieraus folgt für die molekularen Dispersionen:

1. Die Differenzen, die bei Ersetzung eines Metalles durch ein anderes entstehen, sind relativ sehr viel grösser als die Differenzen bei den Molekularrefractionen.

2. Die Reihenfolge ist bei den verschiedenen alkalischen Alaunen gleich und die Grössen nahe proportional in der Aluminium-, Chrom- und Eisenreihe; Thalliumalaun hat bei weitem die höchste molekulare Dispersion, dann folgen Methylamin-, Cäsium-, Rubidium-, Kalium-, Natriumalaun. Es ist dies dieselbe Reihe, die sich aus den Sulfaten, Nitraten, Chloriden und Acetaten ableitet.

3. Die Reihe für die molekulare Dispersion ist, wenn man Salze mit verschiedenen zweiwerthigen aber gleichem einwerthigen Metall vergleicht: Eisen am höchsten, Chrom, Indium, Gallium, Aluminium; dieselbe Reihenfolge ergiebt sich auch bei einfacheren Verbindungen.

In der folgenden Tabelle sind die von GLADSTONE zusammengestellten Werthe der Atomrefraction und Atomdispersion wiedergegeben, erstere beziehen sich auf die Linie A und den Ausdruck $\frac{n-1}{d}$ = Constanz.

	Atomgew.	Atomrefr.	Atomdispersion für $H - A$
Phosphor	31	18·3	3·0
Schwefel, doppelt gebunden .	32	16·0	2·6
„ einfach „ .	32	14·0	1·2
Wasserstoff	1	1·3	0·04

Digitized by Google

	Atomgew.	Atomrefr.	Atomdispersion für $H-A$
Kohlenstoff	12	5·0	0·26
	12	6·1 ?	0·51
	12	6·1	0·66
Sauerstoff, doppelt gebunden	16	3·4	0·18
„ einfach „	16	2·8	0·10
Chlor	35·5	9·9	0·50
Jod	127	24·5	3·65
Stickstoff	14	4·1	0·10
CH_2	14	7·6	0·34
NO_2	46	11·8	0·82

Das Obige sind nur Mittelzahlen. Bei Betrachtung verschiedener Verbindungen erhält man für alle Elemente, einwerthige so gut wie zweiwerthige, verschiedene Atomdispersionen. So ist die der Halogene in Verbindungen wie Chloroform, Chloral, Aethylenchlorid eine grössere und zwar bei Jodverbindungen beträchtlich grössere als bei Verbindungen der Alkoholradikale mit den Halogenen. Der Werth für Phosphor ist der des Elementes. Der erste Werth beim Schwefel leitet sich aus dem Element und aus dem Mercaptan etc. ab, der zweite aus dem Schwefelkohlenstoff und den Isosulfocyaniden. Der des Wasserstoffes aus CH_2 und Abzug des Werthes von C. Der erste Werth des Kohlenstoffes entspricht den gesättigten Verbindungen, der zweite den Allylverbindungen, der dritte den aromatischen. Verbindungen aus der Naphtalinreihe kommt eine noch höhere Atomdispersion des Kohlenstoffs zu.

Der Werth des Stickstoffs entspricht den Nitrilen, den Cyaniden, den Sulfocyaniden, bei den organischen Basen erhält man einen kleineren Werth.

Die Zahlen der Tabelle zeigen, dass wohl im allgemeinen Elemente mit grösseren Atomrefractionen auch grössere Atomdispersionen haben, doch findet keine Proportionalität statt, dies zeigt sich am besten bei den Halogenen, die Refraction wächst von 9·9—24·5, also anf das $2\frac{1}{2}$ fache, die Dispersion dagegen von 0·50—3·65, also auf das $7\frac{1}{2}$ fache.

Von Metallen hat Gladstone die Atomdispersionen (AD) für das Kalium ermittelt, je nach dem in Betracht gezogenen Salz erhält man wesentlich verschiedene Werthe. Die Haloidsalze geben $AD = 0·8$, das Formiat 0·53, das Acetat 0·44, das Hydrat 0·565, das Nitrit 0·48, das Cyanid 0·58, das Carbonat 0·40, das Oxalat 0·59. Den Grund für diese Abweichungen findet Gladstone in den mit dem Kalium verbundenen Gruppen.

Vergleicht man die Dispersionsäquivalente der Kalium- und Natriumverbindungen, so unterscheiden sich diese meist, aber nicht immer um gleiche Werthe.

Die Berechnung der Molekulardispersionen für Substanzen, die nur in Lösungen untersucht sind, ist sehr unsicher, da alle Fehler procentisch in stark vergrössertem Masse eintreten. Er kann bei Lösungen, die 5 % Salz enthalten, sehr wohl 20 % betragen.

Da sich für die Molekularrefraction bei organischen Verbindungen keine durchgreifenden Regelmässigkeiten ergeben haben, so ist von verschiedenen Seiten, so von Gladstone, Nasini (72), vorgeschlagen worden, lieber das Dispersionsvermögen als Charakteristikum für die einzelnen Gruppen von Verbindungen zu benutzen, indess sind die hierher gehörigen Fragen noch nicht genügend geklärt.

Auch Schrauf (73) betont, dass die Dispersionen die einzelnen Verbindungsgruppen weit schärfer charakterisiren, als die Refractionsäquivalente.

Aus dem Werth von Schrauf für die Dispersionsconstante des Kohlenstoffes $B = 1·3432$ ergiebt sich eine Atomdispersion 4·584, falls man sie aus der Formel $\frac{BM}{d}$ berechnet. Vergleicht man damit die Steigerung der Molekulardispersion bei Verbindungen, die sich um ein Atom Kohlenstoff unterscheiden, so findet man hier eine viel grössere Steigerung. Es ist bei Phenol $B = 1·0393$, $d = 1·0702$, $\frac{B}{d} \cdot M = 91·28$, bei Bittermandelöl $B = 1·2820$, $d = 1·0455$, $\frac{B}{d} M_1 = 129·92$. Die Atomdispersion, die dem hinzukommenden Kohlenstoffatom entspricht, ist also 36·5.

Legt man die Formel $\frac{BM}{d^2}$ zu Grunde, so sind die Steigerungen noch sehr viel grösser.

Es bestätigt dies, dass die Dispersion in weit höherem Maasse von dem Bau der Verbindungen beeinflusst wird als die Brechung.

In Bezug auf die Dispersion organischer Verbindungen fand schon GLADSTONE im Allgemeinen, dass die ungesättigten Verbindungen, die sich auch durch ein besonders starkes Brechungsvermögen auszeichnen, eine stärkere Dispersion besitzen, als die gesättigten und dass im Grossen und Ganzen die Farbenzerstreunng der Körper, welche viel ungesättigte Valenzen (sogen. mehrfache Bindungen) enthalten, grösser ist als die von Substanzen, in denen eine geringere Anzahl derselben vorkommt. Eine Proportionalität zwischen der Anzahl ungesättigter Atomgruppen und der Stärke der Dispersion, oder überhaupt eine erkennbare Beziehung zwischen dieser und der chemischen Struktur besteht jedoch nicht, ebenso wie ein quantitativer Zusammenhang zwischen der Farbenzerstreuung und dem mittleren oder irgend einem andern Brechungsindex der Körper bekanntlich nicht allgemein nachweisbar ist. Zur Erläuterung dieser Verhältnisse diene die nachstehende, BRÜHL (69) entnommene Tabelle. |= bedeutet eine Doppelbindung, die Zahl daneben die Zahl derselben. *B* ist die Constante der zweigliedrigen CAUCHY'schen Formel, der sogen. Dispersionscoëfficient.

		t	$d_{4}t$	μ_D	B	$B/d_{4}t$
Zimmtalkohol . . .	$C_9H_{10}O'$ $\mid=_4$	(20°)	1·0440	1·5819	1·3815	1·3233
Zimmtaldehyd . . .	C_9H_8N'' $\mid=_4$	(20°)	1·0497	1·6195	2·4952	2·3770
Methyldiphenylamin .	$C_{13}H_{13}O'$ $\mid=_6$	(20°)	1·0476	1·6193	1·6457	1·5709
				μ_α		
Cymol	$C_{10}H_{14}$ $\mid=_3$	(20°)	0·8569	1·4937	0·7375	0·8607
Hexahydronaphtalin .	$C_{10}H_{14}$ $\mid=_2$	(18·4°)	0·9581	1·5288	0·8310	0·8673
				μ_β		
Allylparakresolat . .	$C_{12}H_{18}O'$ $\mid=_4$	(10°)	0·9870	1·5323	0·9312	0·9435
Anethol	$C_{12}H_{18}O'$ $\mid=_4$	(14·9°)	0·9913	1·5626	0·4669	1·4798

Für $\frac{B}{d}$ findet WEEGMANN (Zeitschr. f. phys. Chem. 2, pag. 257. 1888):

	B/d		B/d
Aethylenchlorid	0·35625	Acetylendibromid	0·39949
Aethylidenchlorid	0·35623	Tribromäthylen	0·38881
Aethylenbromid	0·34311	Vinyltribromid	0·33868
Aethylidenbromid	0 34314	Aethylbromid	0·34138
Acetylentetrabromid . . .	0·33739	Anilin	1·34812
Acetylidentetrabromid . .	0·35515	Benzol	1·02886

Man sieht, dass die beiden ersten Chloride und die beiden ersten Bromide je unter sich gleiche Dispersionscoëfficienten *B/d* besitzen, bei den Tetrabromverbindungen hat derjenige für die unsymmetrische den höheren Werth. Im Allgemeinen zeigt sich, dass bei diesen Körpern mit drei Aethylenbindungen der Werth von *B/d* zwischen 0·34 und 0·40 liegt, also nahe für die verschiedenen Substanzen gleich ist.

Anilin und Benzol mit drei doppelten Bindungen haben dagegen einen grossen Dispersionscoëfficienten.

Drehung.*)

Löscht man einen auf irgend eine Weise durch einen Polarisator polarisirten homogenen Lichtstrahl durch einen Analysator, etwa ein Nikol, aus und stellt

*) 1) LAURENT, DINGL. Journ. 223, pag. 608. 1877; Beibl. 1, pag. 468. 2) MASCART, Ann. Ecol. norm. (2) 1, pag. 201. 1872. 3) L. LANDOLT, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 3, pag. 121. 1883; Beibl. 7, pag. 863. 4) SCHMIDT u. HAENSCH, Zeitschr. f. Instrumentenkunde 4, pag. 348. 1884; Beibl. 9, pag. 39. 5) DESCLOISEAUX, POGG. Ann. 102, pag. 474. 6) LE BEL, Chem. Ber. 5, pag. 391. 7) SOHNCKE, MATH. Ann. 9, pag. 504. 1876; Beibl. 2,

Digitized by Google

zwischen Analysator und Polarisator eine Glasplatte oder einen Trog mit Wasser, so bleibt das Gesichtsfeld dunkel. Ersetzt man diese Körper aber durch eine senk-

pag. 494. 8) SOHNCKE, WIEDEMANN's Annal. 3, pag. 530. 1878. 9) JUNGFLEISCH, Bull. soc. chim. 19, pag. 194. 10) LE BEL, Bull. soc. chim. 27, pag. 441—445; Beibl. 1, pag. 352. 11) W. STAEDEL, Chem. Ber. 11, pag. 1752. 1878; Beibl. 3, pag. 36. 12) LEWKOWITSCH, Chem. Ber. 16, pag. 1565. 1883; Beibl. 7, pag. 774. 13) G. J. W. BREMER, Chem. Ber. 13, pag. 351. 1880; Beibl. 4, pag. 470. 14) J. LEWKOWITSCH, Chem. Ber. 16, pag. 1565 u. 1568. 1883; Beibl. 7, pag. 774; Ber. 15, pag. 1565. 1882; Beibl. 6, pag. 800. 15) Ders., Chem. Ber. 16, pag. 2720. 1883; Beibl. 8, pag. 134. 16) J. A. LE BEL, Compt. rend. 89, pag. 312. 1879; Ders., Compt. rend. 92, pag. 532. 1881; Beibl. 5, pag. 300; Ders., Bull. soc. chim. 31, pag. 104. 1879; Beibl. 3, pag. 505. 17) J. LEWKOWITSCH, Chem. Ber. 16, pag. 2721—23. 1883; Beibl. 8, pag. 124. 18) Vergl. hierzu G. WYROUBOFF, Bull. soc. chim. n. 1884, pag. 52. 19) JUNGFLEISCH, Bull. soc. chim. 41, pag. 26 u. 222. 1884; Beibl. 8, pag. 519; vergl. auch G. WYROUBOFF, Bull. soc. chim. 41, pag. 210. 1884; Beibl. 8, pag. 518; E. LEIDIE, Compt. rend. 95, pag. 87. 1882; Beibl. 7, pag. 772. 20) JUNGFLEISCH, l. c. 21) R. T. PLIMPTON, Compt. rend. 92, pag. 882. 1881; Beibl. 5, pag. 442; F. T. PLIMPTON, Compt. rend. 92, pag. 531. 1881; Beibl. 5, pag. 300; Compt. rend. 87, pag. 213. 1878; Beibl. 2, pag. 601. 22) LE BEL, Compt. rend. 87, pag. 283. 1878; Beibl. 2, pag. 605. 23) J. LEWKOWITSCH, Chem. Ber. 16, pag. 1565. 1883; Beibl. 7, pag. 774. 24) C. TUCHSCHMIDT, KOLBE, Journ. 2, pag. 235. 1870. 25) LANDOLT, Drehungsvermögen, pag. 69. 26) PASTEUR, Ann. chim. phys. (3) 31, pag. 81. 1851; TH. THOMSEN, Chem. Ber. 15, pag. 441. 1882; Beibl. 6, pag. 492. 27) BIOT, Mém. de l'Acad. des Sciences 2. 28) L. BOLTZMANN, POGG. Jubelband 128. 1874. 29) R. NASINI, Atti R. Accad. dei Lincei Roma (3) 13. 1881/82; Beibl. 7, pag. 392. 29a) BIOT, Ann. chim. phys. (3) 11, pag. 96, § 69. 30) H. LANDOLT, LIEB. Ann. 189, pag. 241. 1877; Beibl. 2, pag. 92. 31) Ders., Drehungsvermögen, pag. 62. 32) TOLLENS, Chem. Ber. 1877, pag. 1403; Beibl. 8, pag. 857 u. 1751. 1884. 33) SCHMITZ, ibid. 1877, pag. 1414. 34) TOLLENS, Chem. Ber. 17, pag. 2234. 1884; Beibl. 9, pag. 122. 35) G. CARNELUTTI u. R. NASINI, R. Acc. dei Lincei (3) 15. 1881; Beibl. 5, pag. 597. 36) R. NASINI, Atti R. Accad. Lincei (3) 9, 1881; Beibl. 5, pag. 498. 37) TOLLENS, Chem. Ber. 13, pag 2297. 1880; Beibl. 5, pag. 300. 38) O. HESSE, LIEB. Ann. 192, pag. 161. 1878; Beibl. 2, pag. 412. 39) R. NASINI, Trans. R. Acad. dei Lincei (3) 7, pag. 1883. 40) G. H. SCHNEIDER, Chem. Ber. 13, pag. 620. 1880; Beibl. 4, pag. 616, LIEB. Ann. 207, pag. 257. 1881; Beibl. 5, pag. 600. 41) BIOT hat alle seine hierher gehörigen Untersuchungen zusammengestellt: Ann. chim. phys. (3) 59, pag. 206. 1860. 42) GERNEZ, Compt. rend. 104, pag. 783. 1887. 43) LEWKOWITSCH, Chem. Ber. 16, pag. 1565. 1883; Beibl. 7, pag. 774. 44) J. LEWKOWITSCH, Chem. Ber. 17, pag. 1439—40. 1884; Beibl. 18, pag. 647. 45) A. BECKER, Chem. Ber. 14, pag. 1028. 1881; Beibl. 5, pag. 518. 46) L. MEYER, Moderne Theorien, 5. Aufl., pag. 327; OSTWALD, Lehrb. I, pag. 817. 47) BREMER, Rec. Trav. Chim. Pays. Bas. 3, pag. 162 u. 336. 1884; LANDOLT, Drehungsvermögen, pag. 59. 48) R. PRIBRAM, Chem. Ber. 20, pag. 840. 1887. 49) J. A. LE BEL, Bull. soc. chim. 31, pag. 104. 1879. 50) C. SCHEIBLER, Chem. Ber. 13, pag. 2212; Beibl. 5, pag. 135. 51) KRECKE, Arch. nerl. 6, 1871; KOLBE, Journ. 5, pag. 6. 1872. 52) H. LANDOLT, Chem. Ber. 6, pag. 1073. 1873. 53) G. H. SCHNEIDER, LIEB. Ann. 207, pag. 257. 1881; Beibl. 5, pag. 600. 54) A. C. OUDEMANS, Rec. trav. chim. Pays. Bas. I, pag. 18. 1882, wo die früher über diesen Gegenstand von OUDEMANS veröffentlichten Arbeiten zusammengefasst sind; Arch. néerl. 13, pag. 356. 1878; Beibl. 3, pag. 799; H. TYKOCINER, Rec. Trav. chim. Pays. Bas. I, pag. 144. 1882; Beibl. 7, pag. 470; A. C. OUDEMANS, Rec. Trav. Chim. Pays. Bas. 1, pag. 173—185. 1882. 55) P. SCHWEBEL, Chem. Ber. 15, pag. 2850. 1882; Beibl. 7, pag. 196. 56) R. ANSCHÜTZ u. A. PICTET, Chem. Ber. 13, pag. 1175; Beibl. 4, pag. 618; Chem. Ber. 13, pag. 1538; Beibl. 4, pag. 894. 57) A. PICTET, Arch. d. Gen. 7, pag. 82. 1881; Beibl. 6, pag. 493. 58) J. CARNELUTTI u. R. NASINI, Chem. Ber. 13, pag. 2208. 1880; Beibl. 5, pag. 196. 59) Dies., R. Acc. dei Lincei Roma 1881; Beibl. 5, pag. 597. 60) SCHEIBLER, Chem. Ber. 13, pag. 2319. 1880; Beibl. 5, pag. 196. 61) TH. THOMSEN, Chem. Ber. 13, pag. 2168, 2264, 2269. 1880; 14, pag. 434, 158, 203. 1881; Beibl. 5, pag. 295; Chem. Ber. 14, pag. 296. 1881; Beibl. 5, pag. 296. 62) JELLETT, Trans. Roy. Irish Academy 25, pag. 371. 63) TH. THOMSEN, Chem. Ber. 14, pag. 1647; Beibl. 5, pag. 746.

recht zur optischen Achse geschnittene Quarzplatte oder eine Röhre mit Zuckerlösung, so ist dies nicht mehr der Fall, sondern man muss das Nikol um einen bestimmten Winkel drehen, um wieder Dunkelheit zu erhalten. Die Polarisationsebene des einfallenden Lichtes hat eine Drehung erfahren und zwar nach rechts oder links, je nachdem das analysirende Nikol nach rechts oder links gedreht werden musste, um wieder Dunkelheit zu erzielen.

Körper, die in dieser Weise auf das Licht wirken, heissen drehende, cirkularpolarisirende oder optisch-aktive und zwar nach rechts drehende (dextrogyre) oder linksdrehende (laevogyre), was durch $\overset{\curvearrowright}{\alpha}$ oder $\overset{\curvearrowleft}{\alpha}$ oder durch + und — angedeutet wird; das positive Vorzeichen entspricht einer Rechts-, das negative einer Linksdrehung.

Nicht drehende Körper heissen inaktive.

Die Drehung wächst proportional der Dicke der drehenden Schicht; man sollte die Drehungen stets für die Dicke von einem Decimeter angeben. Entsprechend den jetzt mehr und mehr sich einbürgernden Einheiten sollte man eigentlich einen Centimeter wählen, man erhält dann aber unbequem kleine Zahlen.

Die Drehung ist für die verschiedenen Farben verschieden, und zwar meist für das Roth kleiner als für das Violett. Man bezeichnet diese Erscheinung als Dispersion der Polarisationsebene (s. w. u.) Man muss daher stets angeben, für welche Farbe die Drehung bestimmt ist. Meist ist dies für das Gelb der *D*-Linie der Fall, indem man eine Kochsalzflamme zum Beleuchten verwendet. Früher ermittelte man bei der Benutzung von weissem Licht die Drehung für den hellsten Theil des Spektrums, man bezeichnet dies resp. durch α_D und α_j *(j=jaune)*; hat man für irgend eine andere Fraunhofer'sche Linie *L* die Beobachtung angestellt, so bezeichnet man dies durch α_L. Die früher angegebenen Reductionsformeln von α_j auf α_D sind nicht richtig, da die Dispersion von Substanz zu Substanz wechselt, und ferner die Maximal-Helligkeit nicht für alle Lichtquellen an derselben Stelle des Gelb liegt.

Die Dispersion erklärt es auch, warum, wenn das einfallende Licht weiss ist, bei keiner Stellung des Nikols eine vollkommene Auslöschung erzielt wird. Der Auslöschung der verschiedenen Farben entsprechen verschiedene Stellungen des analysirenden Nikols. Am dunkelsten ist das Gesichtsfeld, wenn das Gelb ausgelöscht ist. Das Gesichtsfeld erscheint dann in einem eigenthümlichen röthlich-violetten Ton, der sogen. Uebergangsfarbe, empfindlichen Farbe, oder Tinte de Passage. Bei kleinen Drehungen aus dieser Lage treten die lebhaftesten Farbenwechsel auf, dreht man das Nikol etwa nach der Seite, wo das Blau ausgelöscht wird, so erscheint das Gesichtsfeld roth, im entgegengesetzten Fall blau.

Zur Bestimmung der Drehung der Polarisationsebene dienen eine ganze Reihe von

Methoden.

Aus den zu untersuchenden festen Körpern stellt man Platten her. Lösungen bringt man in Glasröhren, deren Enden abgeschliffene Messingfassungen tragen, auf die dann durch Ueberfangschrauben planparellele Glasplatten angedrückt werden, doch darf sich dabei keine Spannung in den Platten entwickeln. Die Platten müssen auch einander genau parallel sein und genau senkrecht zur Achse des Rohres stehen.

Handelt es sich nur darum, zu bestimmen, ob ein Körper überhaupt dreht und in welchem Sinne, so benutzt man die folgende Anordnung. Das Licht wird durch eine biconvexe Linse nahezu parallel gemacht, fällt dann auf ein Nikol,

hierauf auf eine SOLEIL'sche Doppelquarzplatte, bestehend aus zwei nebeneinander liegenden, 3·75 oder 7·5 Millim. dicken, in einer senkrechten Fuge aneinanderstossenden Quarzplatten von entgegengesetzter Drehung, geht dann durch eine möglichst dicke Schicht der drehenden Substanz, dann durch ein analysirendes Nikol und fällt endlich auf ein kleines GALILEI'sches Fernrohr. Man stellt das Fernrohr scharf auf die Fuge ein und dreht das analysirende Nikol, nachdem die Substanz entfernt ist, bis die Quarzplatten die empfindliche Farbe zeigen. Schaltet man die Substanz ein, so erscheinen, falls sie dreht, die beiden Quarzplatten verschieden gefärbt, die eine wird roth, die andere blau; hat man einmal bestimmt, ob die rechte oder linke beim Einschalten einer rechts drehenden Zuckerlösung blau wird, so kann man daraus auch unmittelbar auf die Drehrichtung des untersuchten Körpers schliessen.

Zur Messung des Drehungswinkels schlägt man zwei Wege ein: man hebt die Drehung durch Einschaltung verschieden dicker Schichten eines entgegengesetzt drehenden Körpers auf, dies geschieht bei den Saccharimetern. Bei den Polaristrobometern werden stets zwei Messungen angestellt. Erst wird ohne Einschaltung der brechenden Substanz ein bestimmtes Phänomen hervorgerufen, dann die Substanz eingeschaltet und durch Drehen einer polarisirenden Vorrichtung wieder dieselben Erscheinungen erzeugt.

MITSCHERLICH's Polarisationsapparat. Die von der Lichtquelle kommenden Strahlen werden durch eine Linse parallel gemacht, gehen dann durch ein Nikol, hierauf durch die zu untersuchende Substanz und dann durch das analysirende Nikol, dessen Lage auf einem Theilkreis mittelst Nonien abgelesen werden kann. Man stellt zunächst ohne eingeschaltete drehende Substanz auf Dunkelheit ein, resp. bringt den bei grossem Gesichtsfeld und nicht ganz parallelen Strahlen auftretenden dunklen Streifen in die Mitte des Gesichtsfeldes und liest die Lage des Nikols ab. Jetzt schaltet man die drehende Substanz ein und wiederholt die Messung. Sind die beiden Ablesungen A und B, so ist die Drehung $A-B$.

Zu genauen Beobachtungen muss man homogenes Licht verwenden, man wählt dazu meist das von einem Bunsenbrenner, in dem sich eine Perle eines Natriumsalzes befindet, ausgesandte Licht; um die stets mit vorhandenen blauen und grünen Strahlen abzufangen, schaltet man noch eine Lösung von Kaliumbichromat oder eine Platte eines Krystalles desselben ein. Benutzt man, wie das bei älteren Arbeiten vielfach geschah, weisses Licht, so entspricht der grössten Dunkelheit die Auslöschung des Gelb und man erhält den Drehungswinkel für dieses.

Sollen Messungen bei verschiedenen Temperaturen angestellt werden, so legt man den Körper resp. das mit der drehenden Flüssigkeit gefüllte Rohr in eine weitere doppelwandige Röhre, durch die Wasser von der betreffenden Temperatur fliesst.

Soll die Drehung für verschiedene Farben bestimmt werden, so lässt man entweder verschieden farbige Strahlen auffallen, oder man setzt hinter den Analysator noch einen Spektralapparat. Ist irgend eine Farbe des einfallenden weissen Lichtes durch den Analysator ausgelöscht, so erscheint im Spektrum an der betreffenden Stelle ein dunkler Streifen, der bei Drehen des Analysators durch das ganze Spektrum wandert. Ist die Rotationsdispersion klein, so ist der Streifen verwaschen; es empfiehlt sich dann, ausser dem drehenden Körper noch eine Quarzsäule einzuschalten, dann erscheinen die Streifen scharf begrenzt, und man ermittelt nun die Verschiebungen, die diese Streifen erfahren, wenn man den zu untersuchenden Körper einsetzt.

Bei breiten, weit weniger bei schmalen, dunklen Streifen macht sich der Fehler geltend, dass das Dunkelheitsmaximum nicht genau mit der Mitte des Streifens zusammenfällt, wenn nicht ihre Mitte gerade dem Maximum der Helligkeit im Spektrum entspricht, sondern es wird stets von demselben fortgerückt erscheinen. Für weniger brechbare Strahlen als das Gelb wird die Drehung zu gross erhalten, für brechbarere zu klein. Daher sind auch die erhaltenen Drehungen für das Gelb zu gross, da das Helligkeitsmaximum im Weiss von der D-Linie nach dem Blau zu liegt.

Polaristrobometer von WILD. Das durch ein Nikol polarisirte Licht geht durch eine SAVART'sche Doppelplatte und ein analysirendes Nikol. Die Doppelplatte wird durch ein kleines Fernrohr betrachtet. Die SAVART'sche Platte besteht aus zwei unter 45° gegen die Hauptachse

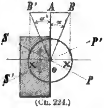
Digitized by Google

geschnittenen Kalkspathplatten, die je 3 Millim. dick sind, die gekreuzt und deren Hauptschnitte um 45° gegen den des Analysators geneigt sind. In ihnen entstehen isochromatische Curven und zwar gerade Linien, sie verschwinden, wenn die Hauptschnitte der Nikols gekreuzt oder parallel sind. Man ermittelt die Stellung des polarisirenden Nikols, wenn sie mit und ohne eingeschalteter drehender Substanz verschwunden sind. Die Differenz der beiden Ablesungen giebt die Drehung.

Apparat von L. LAURENT. Als Lichtquelle dient bei diesem Apparat ein BUNSEN'scher Brenner mit sehr starkem Zug, in dessen Flamme Chlornatrium verdampft. Die Strahlen werden durch ein polarisirendes Prisma polarisirt und gehen dann durch ein Diaphragma (v. Fig.), dessen eine Hälfte mit einer parallel zur Achse geschliffenen Quarzplatte bedeckt ist.

Die Richtung ihrer Achse ist durch den Pfeil in der Zeichnung angegeben, liegt also ‖ AO. Die Dicke der Platte ist so gewählt, dass die parallel und senkrecht zur Achse polarisirten, durch sie hindurchgehenden Strahlen einen Gangunterschied von einer halben Wellenlänge erleiden. Zwischen diese Platte und das analysirende Nikol A wird die mit der zu untersuchenden Substanz gefüllte Röhre geschaltet. Ein GALILEI'sches Fernrohr dient zum Einstellen auf die Quarzplatte.

Stellen wir zunächst die Polarisationsebene des Polarisators parallel AO, so wird bei jeder Stellung des Analysators das Gesichtsfeld gleichmässig hell erscheinen. Neigen wir aber P um einen Winkel α gegen OA, so wird die Lage der Polarisationsebene der durch den Quarz gegangenen Strahlen ‖ OB' sein, indem die ‖ Ox' und OA polarisirten Strahlen einen Gangunterschied gegen einander von einer halben Wellenlänge erlitten haben (dabei ist $AOB = \alpha$). Es werden daher diese ausgelöscht, wenn der Analysator die Lage SP' besitzt, während die durch die unbedeckte Hälfte des Diaphragmas gegangenen in der Lage SP ausgelöscht werden. In der Mittellage zwischen SP und $S'P'$, werden beide Hälften des Gesichtsfeldes gleich hell erscheinen; es ist dies die Nullage. Da beim Drehen des Analysators ein



(Ch. 224.)

plötzlicher Wechsel von Hell zu Dunkel eintritt (ähnlich wie beim JELETT'schen Prisma), so gestattet die Vorrichtung eine sehr genaue Einstellung. Schaltet man eine drehende Substanz zwischen Analysator und Polarisator ein, so giebt die Drehung des ersteren, die nöthig ist, um beide Hälften des Gesichtsfeldes wieder gleich hell erscheinen zu lassen, die Grösse der Drehung der Polarisationsebene an.

Allen Methoden, bei denen das Verschwinden eines homogenen, durch das Einbringen einer Salzperle erzeugten Lichtstrahles selbst oder durch denselben hervorgerufener Erscheinungen beobachtet wird, macht MASCART (2) den Vorwurf, dass bei denselben die fremden Lichtstrahlen (beim Bunsenbrenner roth und blau) gerade im Moment des Verschwindens etwa des gelben Lichtes ungeheuer überwiegen, so dass keine Dunkelheit zu erzielen ist. Bei der WILD'schen Methode sind die Streifen für das Roth noch zu sehen, wenn sie für das Gelb schon verschwunden sind. Man dreht unwillkürlich etwas weiter, um diese verschwinden zu machen, ohne dass doch die dem Gelb entsprechenden schon wieder sichtbar würden, man erhält so zu grosse Drehungen. Dies störende Licht kann man z. Thl. wenigstens durch vorgesetzte absorbirende Medien fortschaffen, s. oben.

Saccharimeter. Das Princip, das der Construction des in der Praxis zur Untersuchung von Zuckerlösungen viel verwandten Apparats von SOLEIL-VENTZKE zu Grunde gelegt ist, ist folgendes; der Lichtstrahl wird erst durch ein Nikol A polarisirt, geht dann durch eine SAVART'sche Doppelplatte B, hierauf durch eine Combination C eines rechtsdrehenden und eines linksdrehenden Quarzkeiles, deren Kanten auf entgegengesetzten Seiten liegen und darauf durch ein zweites Nikol. Man stellt nun zunächst alles so ein, dass die empfindliche Uebergangsfarbe auftritt und schaltet dann zwischen B und C den drehenden Körper ein, durch Verschieben des einen Keiles gegenüber dem anderen kann man die Dicke der wirkenden Schicht verändern und die Wirkung der drehenden Schicht aufheben. Damit aber die Wiederherstellung der Uebergangsfarbe überhaupt möglich sei, ist es nöthig, dass die drehende Substanz eine gleiche Dispersion wie der Quarz besitze, wie dies bei dem Zucker in der That der Fall ist.

Eine sehr vollständige Zusammenstellung aller bis zum Jahr 1879 angegebenen Methoden findet sich in dem Werk von LANDOLT, »das optische Drehungsvermögen etc. (VIEWEG und Sohn 1879«.)

Digitized by Google

Wohl die beste Gesammtanordnung der hierhergehörigen Apparate rührt ebenfalls von LANDOLT (3) her.

Eine Reihe von störenden Umständen sind noch besprochen von SCHMIDT und HAENSCH (4).

Specifisches und molekulares Drehungsvermögen.

BIOT hat gezeigt, dass die auf die Längeneinheit bezogenen Drehungsvermögen bei verschiedenen Substanzen nicht unter einander vergleichbar sind. Bringt man z. B. verschiedene Flüssigkeiten in dieselbe Röhre von der Länge l, so wirken in Folge der verschiedenen Dichte d ganz verschiedene Massen auf die Strahlen ein. Man berechnet daher die Wirkung, welche die Körper haben würden, wenn sie mit der Dichte Eins vorhanden wären. Man dividirt dazu das beobachtete α durch die Länge l der Schicht und die Dichte d und nennt

$$\frac{\alpha}{d \cdot l} = [\alpha]$$

das specifische Drehungsvermögen. Setzen wir als Einheit der Dichte die des Wassers bei 4 Grad, so ist das spec. Drehungsvermögen die von 1 Grm. Substanz, die auf ein Cbcm. vertheilt ist und eine Säule von 1 Decim. Länge bildet, hervorgebrachte Drehung der Polarisationsebene. Um eine analoge Grösse für Substanzen, die in Lösungen enthalten sind, zu gewinnen, dienen folgende Betrachtungen.

Es seien P-Grm. aktiver d. h. drehender Substanz in E-Grm. Lösungsmittel enthalten, dann enthält ein Cbcm.:

$$\frac{P}{P+E} \cdot d\text{-Grm.}$$

aktiver Substanz. Ruft diese Menge eine Drehung α in l Decim. hervor, so erzeugt eine Flüssigkeit, die in 1 Cbcm. 1 Grm. aktiver Substanz enthält, eine Drehung

$$\frac{\alpha}{l} : \left(\frac{P}{P+E} \cdot d\right) = \alpha \frac{P+E}{l \cdot P \cdot d} = [\alpha].$$

$\frac{P}{P+E} = \varepsilon$ ist die Menge aktiver Substanz in der Gewichtseinheit Lösung. Ist dann p der Procentgehalt an aktiver Substanz in 100 Gewichtstheilen Lösung, so ist $p = 100\varepsilon$, also

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot p \cdot d}.$$

Ist q die Menge des Lösungsmittels in 100 Theilen Lösung, so ist

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot (100 - q) d}.$$

Bezeichnet man mit c die Concentration d. h. die Anzahl Gramm aktiver Substanz in 100 Ccm. des angewandten Lösungsmittels, so kann man auch setzen $[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot c}$.

Diese Entwickelungen setzen voraus, dass bei der Lösung einer Substanz die drehenden Theilchen nur weiter auseinander gerückt werden, und zwar um so mehr, je verdünnter die Lösung ist, dass aber das Drehungsvermögen sich dabei nicht ändert. Diese Annahme ist aber nur in wenigen Fällen berechtigt, meist ergeben sich verschiedene Werthe von $[\alpha]$ je nach der Concentration der Lösung, aus der man es berechnet und der Natur des angewandten Lösungsmittels. So fand BIOT schon 1838, dass Weinsäurelösungen eine um so grössere spec. Drehung zeigen, je verdünnter die angewandte Lösung ist. Diese Untersuchungen nahmen erst HESSE und OUDEMANS jun. 1875 wieder auf.

Digitized by Google

Aus den gefundenen Werthen von [α] ergiebt sich das sogen. molekulare Drehungsvermögen. Dieses ist die Drehung, welche eine dem Molekulargewicht entsprechende Menge, vertheilt auf ein Cbcm., in einer Säule von der Längeneinheit hervorrufen würde. Man erhält dasselbe durch Multiplikation von [α] mit dem Molekulargewicht M. Um aber zu grosse Zahlen zu vermeiden, dividirt man noch durch 100 und setzt das molekulare Drehungsvermögen

$$[M] = \frac{M \cdot [\alpha]}{100}.$$

Bestehen gesetzmässige Beziehungen zwischen den Drehungen verschiedener Substanzen, so müssen diese sich auf die molekularen Drehungsvermögen beziehen.

Körper mit Drehungsvermögen. Gewinnung und physikalische Eigenschaften derselben.

Für eine ganze Reihe von Körpern ist in der oben beschriebenen Weise ein Drehungsvermögen nachgewiesen und gemessen worden. Man kann dieselbe in folgende zwei Klassen theilen.

I. Körper, die in krystallisirter Form das Vermögen besitzen, die Polarisationsebene zu drehen und meist diese Eigenschaft verlieren, sobald sie in den amorphen Zustand übergeführt werden. Hierher gehörende Substanzen sind:

1. Hexagonale oder rhomboedrische: Quarz, Zinnober, Maticocampher, die Hyposulfate von Kalium, Rubidium (wahrscheinlich auch von Cäsium), Blei, Strontium, Calcium, Natriummetaperjodat, Benzil.

2. Quadratische: Strychninsulfat [zeigt auch in der Lösung Drehung (5)], Diacetyl-Phenol-Phtaleïn, Guanidincarbonat, Aethylendiaminsulfat.

3. Reguläre: Natriumchlorat, Natriumbromat, Urannatriumacetat, Natriumsulfoantimoniat, Amylaminalaun (6) (zeigt auch in Lösung eine Drehung).

Von all' diesen Körpern nimmt nun Wyrouboff (Ann. Chim. Phys. (6) 8. 1886) an, dass sie pseudosymmetrisch sind, dass sie also in der uns entgegentretenden Form eine Symmetrie aufweisen, die höher ist, als diejenige, die den einzelnen sie aufbauenden Elementen zukommt. Die auftretenden Formen entständen durch Uebereinanderlagerung von optisch zweiachsigen Lamellen, die in bestimmter Weise gegeneinander gedreht sind. Durch die Dicke dieser und den Grad der Doppelbrechung ist die Grösse der Drehung bestimmt, die natürlich, wenn die Ausbildung der Krystalle regelmässig erfolgt, für jede Substanz einen bestimmten Werth annimmt.

Da dies nur sehr selten vorkommt, so ist es fast unmöglich, genau übereinstimmende Werthe zu erhalten. Die scheinbaren Uebereinstimmungen der vorliegenden Messungen haben ihren Grund in der Ungenauigkeit der Beobachtung [vergl. dagegen auch Sohncke (7)].

Die Krystalle gehören, wie aus der Zusammenstellung ersichtlich ist, zu den regulären oder optisch einachsigen. An optisch zweiachsigen konnte bisher noch keine Drehung nachgewiesen werden, sie wird durch die Doppelbrechung verdeckt.

Bei den regulären Körpern ist die Drehung nach allen Richtungen vorhanden und zwar stets in gleicher Stärke, wie Sohncke (8) am Natriumchlorat nachwies, das er in Richtungen senkrecht zu den Würfelflächen und solchen, die um 45 Grad gegen erstere geneigt waren, untersuchte.

Die optisch einachsigen Krystalle zeigen nur in der Richtung der Hauptachse eine Drehung und in Richtungen, die ganz wenig gegen diese geneigt sind.

Von den oben erwähnten Körpern lassen sich meist rechts- und linksdrehende Krystalle darstellen, die sich in vielen Fällen durch eine Hemiedrie und Tetartoedrie unterscheiden, die bei den rechtsdrehenden Körpern eine rechte, bei den linksdrehenden eine linke ist.

Dies ist z. B. beobachtet worden bei Quarz, Natriumperjodat, den Hyposulfaten, Guanidincarbonat, Maticocampher u. s. w.

II. Körper, die als Flüssigkeiten oder in Lösungen oder als amorphe nach dem Schmelzen erstarrte Körper oder im dampfförmigen Zustande eine Drehung zeigen. Diese drehenden Substanzen sind sämmtlich Kohlenwasserstoffverbindungen.

Die bis vor kurzem bekannten drehenden Substanzen entstammten entweder direkt dem pflanzlichen oder thierischen Organismus oder waren durch Umlagerungen aus solchen gewonnen. Erst in neuerer Zeit hat man auf rein synthetischem Wege drehende Substanzen hergestellt, so JUNGFLEISCH (9) Weinsäure aus Alkohol, LEWKOWITSCH Mandelsäure und LADENBURG drehendes Coniin. Dasselbe ist α-Propylpiperidin, ebenso stellte er synthetisch dar die drehenden Basen α-Aethylpiperidin und α-Pipecolin (LADENBURG, Chem. Ber. 19, pag. 2975. 1876) aus Glycerin.

Gegen die Resultate von JUNGFLEISCH sind von PASTEUR Einwände erhoben worden.

In Bezug auf das von FRIEDLÄNDER (J. f. pract. Chem. LXX. pag. 449) aus Kaliumantimoniat, Jodäthyl und Jodmethyl auf synthetischem Wege dargestellte Triäthylmethylstibinjodid, das, trotzdem die Substanzen, aus denen es dargestellt wurde, die Polarisationsebene nicht drehten, selbst diese Erscheinung zeigte, weist LE BEL (10) nach, dass der zur Gewinnung des Jodäthyls dienende Alkohol etwas aktiven Amylalkohol enthielt, wenigstens ergaben Versuche, bei denen letzterer ausgeschlossen oder doch sein Drehungsvermögen zerstört war, Produkte, welche keine Drehung zeigten.

Soweit drehende Substanzen bisher im flüssigen und gasförmigen Zustand untersucht worden sind, zeigen sie in beiden ein nahezu gleiches specifisches Drehungsvermögen Da nun die Gase sicher aus einzelnen Molekülen bestehen und die flüssigen Körper wahrscheinlich, so beweist dieses, dass die Drehung durch eine besondere Anordnung der Atome im Molekül und nicht etwa durch eine besondere Anordnung der letzteren zu Molekülaggregaten bedingt ist.

Kann man Krystalle der drehenden Substanzen erhalten, so zeigen diese oft eine Hemiedrie und zwar die rechtsdrehenden eine rechte, die linksdrehenden eine linke, so bei der Weinsäure und den weinsauren Salzen. (Da diese aber rhombisch krystallisiren, so lässt sich an den Krystallen selbst keine Drehung beobachten.) Doch ist dies nicht immer der Fall, so nicht beim äthylschwefelsauren Baryt. Umgekehrt findet sich bei manchen Stoffen eine Hemiedrie, ohne dass doch eine Drehung in der Lösung aufträte, so bei Strontiumformiat und Magnesiumsulfat.

Viele inaktive Körper können als eine Mischung, resp. eine Uebereinanderlagerung zweier aktiver angesehen werden, die mit dem betrachteten Körper isomer sind. So entsteht die inaktive Traubensäure aus Rechts- und Linksweinsäure. Um aus dem inaktiven, aus zwei aktiven gebildeten Körper die aktiven abzuscheiden, kann man verschiedene Wege einschlagen.

1. Man krystallisirt Salze oder Verbindungen des betreffenden Körpers und sucht die Krystalle mit rechts- und linkshemiedrischen Flächen aus. Man kann auch eine übersättigte Lösung des betreffenden Körpers mit einem rechts- oder

Digitized by Google

linkshemiedrischen Krystalle berühren, dann scheidet sich nur die ihm entsprechende Modifikation ab.

Aus dem Natriumammoniumsalz der natürlichen Traubensäure scheiden sich zunächst grosse, monokline Krystalle ohne hemiedrischen Typus aus, denen dann erst die rhombischen Krystalle mit den bekannten hemiedrischen Flächen folgen (11).

2. Man vereinigt den Körper (etwa Traubensäure) mit einem anderen aktiven Körper (etwa Cinchonin). Dann sind oft die Löslichkeitsverhältnisse der beiden entstehenden Modifikationen verschieden. Lewkowitsch (12) erhielt z. B. beide Mandelsäuren, als er in eine Lösung von äquivalenten Mengen inaktiver Mandelsäure und Cinchonin Krystalle von rechtsmandelsaurem Cinchonin brachte. Ladenburg (Chem. Ber. 19, pag. 2582. 1876) zerlegte das von ihm synthetisch dargestellte inaktive α-Propylpiperidin durch Krystallisation der weinsauren Salze in die rechts- und die linksdrehende Modifikation, von denen die erstere mit dem natürlichen Coniin identisch ist,

Reducirt man Traubensäure mit Jodwasserstoff, so erhält man eine inactive Aepfelsäure; durch Zusatz von Cinchonin allein gelang es nicht, dieselbe zu spalten, wohl aber, als Krystalle von linksdrehendem äpfelsaurem Cinchonin hineingebracht wurden; es schied sich dann zunächst das Salz der rechtsdrehenden Säure aus (13).

3. Man versetzt die fragliche Substanz mit Fermenten und einer geeigneten Nährflüssigkeit. Dann zersetzt das Ferment überwiegend die mit dem einen Drehungsvermögen begabte Substanz.

Je nach der Art des die Zersetzung einleitenden Pilzes sind die erzeugten Modifikationen verschieden.

So hat J. Lewkowitsch (14) durch Einsäen von *Penicillium glaucum* aus inactiver Mandelsäure Rechtsmandelsäure gewonnen, durch Wachsenlassen von *Saccharomyces ellipsoïdeus* und eines Schizomyceten *(Vibrio?)* auch Linksmandelsäure erhalten, durch Einsäen der Schizomyceten hat er aus Traubensäure Rechtsweinsäure erhalten. Traubensäure und Mandelsäure verhalten sich also dem *Penicillium* und dem Schizomyceten gegenüber gerade entgegengesetzt.

Ganz analog erhielt Lewkowitsch (15) mittelst *Penicillium glaucum* aus glycerinsaurem und milchsaurem Ammoniak drehende Lösungen, und zwar aus ersterem eine linksdrehende, aus letzterem eine rechtsdrehende.

Einige weitere Beispiele für die Ausscheidung der einen Modification durch Pilze sind die folgenden:

Aus synthetischem Methyläthylcarbincarbinol, $\begin{matrix}CH_3\\C_2H_5\end{matrix}\!>\!CH\cdot CH_2OH$, erhält man beim Einsäen von Penicillium ein stark nach links drehendes Produkt (16).

Aus inactivem Propylglycol erhält man beim Wachsen von *Bacterium termo* in demselben einen linksdrehenden.

Aus wässrigem, fast inactivem, schwach linksdrehendem Amylalkohol entsteht beim Wachsen von Penicillium ein rechtsdrehender Alkohol.

Tritt ein Körper im rechts- und linksdrehenden Zustand auf, so sind meist die beiden Drehungsvermögen gleich gross. Wo dies nicht der Fall ist, lässt sich es oft aus einer Beimengung von Isomeren erklären. Eine solche Beimengung ist sogar bei der Schwierigkeit, die betreffenden Isomeren zu trennen, sehr wahrscheinlich.

Die inactiven Isomeren können entweder eine Verbindung oder eine Mischung

activer von entgegengesetzter Drehrichtung oder aber von Haus aus inactiv sein; so verhalten sich zu einander Traubensäure, die Verbindung von Rechts- und Links-Weinsäure einerseits und Mesoweinsäure andererseits.

Je nach der Temperatur enthält eine Lösung entweder das traubensaure Salz, das als Verbindung von rechts- und linksweinsäurem Salz anzusehen ist, oder das Gemenge beider, in dem bei einer bestimmten Temperatur der eine Zustand in den anderen übergeht (SCACCHI, Acad. di Napoli 1865, pag. 250 und WYROUBOFF, Soc. chim. 41, pag. 210; 45, pag. 52; Compt. rend. 102, pag. 627). VAN'T HOFF und DEVENTER, Ber. chem. Ges. 19, pag. 2642, haben für eine ganze Reihe von chemischen Umwandlungen Aehnliches erwiesen. Sie nennen die Temperatur, bei welcher ein Zustand in den anderen übergeht, Uebergangspunkt oder Umwandlungstemperatur und vergleichen diese mit der Schmelztemperatur, da hier gerade wie dort ein plötzlicher Uebergang des einen Zustandes in den anderen stattfindet.

Dass die Traubensäure eine Verbindung der beiden Weinsäuren ist, hatte schon PASTEUR durch die Wärmeentwickelung, welche beim Vermischen beider entsteht, erwiesen. LADENBURG hat durch Versuche chemischer Art gezeigt (Ann. Chem. 247, pag. 66), dass die inactiven Piperidinbasen Verbindungen der activen Isomeren sind.

Eigenthümlich ist, dass viele active Körper durch Temperaturerhöhung, sei es für sich, sei es in Gegenwart anderer Substanzen, ihre Activität einbüssen: so Amylalkohol beim Erhitzen für sich oder bei der Destillation über Aetzkali.

In einzelnen Fällen findet auch eine Umwandlung in einen entgegengesetzt drehenden Körper statt. Rechtsdrehendes Terpentinöl am Rückflusskühler in einer Kohlensäureatmosphäre zum Sieden erhitzt, verwandelt sich in linksdrehendes.

Linksmandelsäure (17) wird durch Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr, durch Paramandelsäure hindurch in Rechtsmandelsäure, sowie Rechtsmandelsäure in eine inactive übergeführt.

Die optisch verschiedenen Modificationen eines Körpers haben in den meisten Fällen, aber nicht immer, gleiche chemische und physikalische Eigenschaften.

Die Salze der activen Paramilchsäure haben einen anderen Wassergehalt als die der inactiven Gährungsmilchsäure.

Die Löslichkeit ist oft bei den verschiedenen Modificationen, selbst bei gleicher Krystallform, verschieden.

Links- und Rechtsweinsäure haben gleiche Drehungsvermögen, gleiche Löslichkeiten, gleiche Schmelzpunkte. Die Traubensäure ist schwerer löslich als die ihr isomeren activen Weinsäuren. Die Salze der activen Weinsäure mit inactiven Basen verhalten sich gleich, die mit activen, wie Asparagin, Chinin, Strychnin u. a. verschieden. Zwischen den Tartraten des Chinins und Cinchonins sind die Löslichkeitsunterschiede sehr gross. Darauf beruht die Möglichkeit, durch das Auskrystallisirenlassen der gemischten Salze so leicht eine Trennung der beiden Modificationen zu erreichen (18). Hängt man nach GERNEZ (19) gleichzeitig in eine übersättigte Lösung eines Paratartrates einen linken und einen rechten Krystall, so scheidet sich stets eine grössere Menge des rechtsdrehenden Salzes ab; dieses ist also weniger löslich als das linksdrehende. Lösungen von Paratartraten, die einen Theil ihrer Salze ausgeschieden haben, zeigen stets eine schwache, bei Zusatz von Borsäure sich steigernde Drehung nach links.

Die Linksmandelsäure (23) schmilzt bei 132·8°, die künstliche Mandelsäure

Digitized by Google

nach CLAISEN bei 118°. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° von der drehenden 8·64, von der inactiven 15·97 Thle.

Die Chlorhydrate des aktiven und inaktiven α-Propylpiperidins zeigen etwas verschiedene Schmelzpunkte, wie dies auch sonst bei optisch aktiven und inaktiven Isomeren so oft der Fall ist. Die Jodcadmiumsalze ergeben aber gleiche Schmelzpunkte (LADENBURG, Chem. Ber. 19, pag. 2583, 1886).

Die inaktiven Weinsäureester haben andere Schmelzpunkte als die aktiven.

Untersucht man die bei langsamer Abkühlung aus einer Lösung von Paracamphersäure (20) in Wasser zwischen 70 und 40° und gewöhnlicher Temperatur sich abscheidenden Krystalle, so zeigen erstere eine starke Links-, letztere eine starke Rechtsdrehung, sodass auch die beiden Modificationen dieser Säure sehr verschiedene Löslichkeiten besitzen.

Der linksdrehende Amylalkohol hat eine grössere Dampftension als der inactive, da es durch fractionirte Destillation gelingt, die Drehung bei einem Gemisch von activem und inactivem Alkohol wesentlich zu steigern.

Aus activem Amylalkohol entsteht bei Einwirkung von Natrium ein inactiver, der wahrscheinlich beide Modificationen in gleichen Mengen enthält (22).

Die Krystalle der Chlorplatinverbindung des activen und inactiven Amylamins unterscheiden sich nicht nach dem Aussehen, von ersterem lösen aber 100 Thle. Wasser 2·4 Thle., von letzterem 1·7 Thle. bei 14°.

Diamylamin activ, siedet bei 182—184°, inactiv bei 186—187°. Das Chlorhydrat des ersteren ist eine in Wasser, Alkohol und Aether sehr lösliche Masse; das inactive ist in Wasser schwer, in Alkohol unlöslich (21).

Um die Drehung zu erklären, ist die Annahme einer ungleichförmigen Verdichtung des Aethers um die Körpermoleküle, welche nicht verschwindend klein gegen die Wellenlänge des durchgehenden Strahles ist, nöthig; dies erfordert einen bestimmten molekularen Bau der Substanz.

Drehende organische Körper haben stets ein asymmetrisches Kohlenstoffatom. Auf dies Resultat ist LE BEL und VAN 't HOFF durch einen Analogieschluss geführt worden, indem sie die Moleküle dieser Substanzen mit denen der drehenden Krystalle vergleichen, bei denen ja sicher eine derartige Struktur anzunehmen ist.*) Die Atome der drehenden Moleküle würden dann ebenfalls in Spiralform angeordnet sein. Die Thatsachen haben bisher diese Hypothese insofern bestätigt, als keine drehende Substanz ohne asymmetrisches Kohlenstoffatom bekannt ist. Dagegen drehen viele Körper mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen nicht. Dies könnte daher kommen, dass Gemische zweier entgegengesetzt drehender Körper uns in ihnen entgegentreten. Die Asymmetrie der Kohlenstoffatome ist jedenfalls nur eine der Bedingungen zum Entstehen der Activität.

Denkt man sich bei einem Körper von dem Typus CR_4 das Kohlenstoffatom in der Mitte und die vier mit demselben verbundenen Radicale R an den vier Ecken eines Tetraëders, dann wird, wenn die vier Radicale alle unter einander verschieden sind, wegen ihrer ungleichen Anziehung sich jedes derselben in einer anderen Entfernung vom Kohlenstoffatome befinden. Eine solche Combination $CR_1R_2R_3R_4$ entspricht einem irregulären Tetraëder (ohne Symmetrieebene), das in zwei enantiomorphen Formen auftreten kann. Dieselben zeigen in Bezug auf eine Achse, die parallel zu der nämlichen Kante geht, eine schraubenförmige Anordnung der vier Ecken, bei der einen nach rechts, bei der anderen nach links gewunden.

*) Dieser Analogieschluss wäre nach den weiter oben mitgetheilten Bemerkungen von WYROUBOFF nicht haltbar.

Digitized by Google

Nach PASTEUR zerfallen die Moleküle in 2 Klassen, 1. solche, deren Spiegelbild mit ihnen überdeckbar ist (Würfel u. s. w.); 2. solche, deren Spiegelbild nicht mit ihnen überdeckbar ist, die also in zwei entgegengesetzten (enantiomorphen) Formen aufzutreten vermögen (Schraube, irreguläres Tetraëder). Bei letzteren zeigt sich optische Activität, die Atome sind dissymmetrisch gelagert. Als Beweis dafür führt PASTEUR die Spaltung der inactiven Traubensäure in Rechts- und Linksweinsäure an.

PASTEUR hat weiter gefunden, dass durch passende Behandlung das linksdrehende Cinchonidin und das rechtsdrehende Cinchonin fast vollkommen in ein schwach rechtsdrehendes, isomeres Cinchonidin verwandelt werden. Das linksdrehende Chinin und das rechtsdrehende Chinidin liefern schwach rechtsdrehendes Chinidin. Weiter fand JUNGFLEISCH, dass die activen Weinsäuren sich in durch Mischung inactive und absolut inactive verwandeln lassen, und dass die Camphersäuren sich ähnlich verhalten.

Man kann dies nach JUNGFLEISCH und LÉGER (Compt. rend. 105, pag. 1255 1887; Beibl. 12, pag. 204) so erklären, dass in den drehenden Substanzen eine oder mehrere rechts- und linksdrehende Gruppen enthalten seien, von denen die eine oder andere vorzugsweise bei chemischen Eingriffen verändert wird, sei es, dass sie zerstört oder inactiv wird etc. Nach dieser Ansicht muss eine grössere Anzahl von Isomeren von drehenden Alkaloiden, als man gewöhnlich annimmt, darstellbar sein. In der That haben JUNGFLEISCH und LÉGER aus dem Cinchoninsulfat eine ganze Reihe solcher gewinnen können.

Wir geben einige Beispiele für active Verbindungen mit asymmetrischem Kohlenstoffatom, das durch *C bezeichnet ist, für inactive mit *C-Atom und inactive mit C-Atom,

1. Aethylidenmilchsäure	aktiv:	$(CH_3) - {}^*CH(OH) - (COOH)$
Aethylenmilchsäure	inaktiv:	$(CH_2OH) - CH_2 - COOH$
Propylenglycol	inaktiv:	$(CH_3) - {}^*CH(OH) - (CH_2OH)$
2. Weinsäure	aktiv:	$(COOH) - {}^*CH(OH) - [{}^*CH(OH) - (COOH)]$
Bernsteinsäure	inaktiv:	$(COOH) - CH_2 - (CH_2 - COOH)$
Erythrit	inaktiv:	$(CH_2OH) - {}^*CH(OH) - [{}^*CH(OH) - CH_2OH]$

Aehnliche Beispiele lassen sich noch viele, auch aus der aromatischen Reihe, beibringen.

Kohlenstoffverbindungen, die ein oder zwei Kohlenstoffatome enthalten, sind wohl sämmtlich inaktiv, obwohl viele derselben asymmetrische Kohlenstoffatome enthalten, wie z. B. das Natriumnitroäthan, $^*CH \cdot Na(NO_2)(CH_3)$ u. a. m.

Die folgende Zusammenstellung enthält für einige Verbindungen nach LANDOLT die verschiedenen Modifikationen.

Activ		Inactiv	
Rechtsdrehend	Linksdrehend	Durch Verbindung gleicher Moleküle der Rechts- und Links-Modification	In Folge anderen räumlichen Baues des Moleküls
Rechtsweinsäure.	Linksweinsäure.	Traubensäure.	Mesoweinsäure.
Aepfelsäure aus Rechtsweinsäure.	Natürliche Aepfelsäure.	Aepfelsäure aus Traubensäure.	Aepfelsäure aus Bernsteinsäure.
Laurineencampher.	Matricariacampher.	Racemcampher.	
Camphersäure aus Laurineencampher.	Camphersäure aus Matricariacampher.	Paracamphersäure, auch Racem- oder Lavendelcampher.	Mesocamphersäure.
Active Aethylidenmilchsäure (Paramilchsäure).	—	—	Inactive Aethylidenmilchsäure, Gährungsmilchsäure.

Geht man von drehenden Substanzen aus und stellt Derivate derselben dar, so können zwei Fälle eintreten;

1. Das Derivat enthält kein asymmetrisches Kohlenstoffatom, es ist inactiv.
   Active Weinsäure liefert inactive Bernsteinsäure.
2. Das Derivat enthält noch ein asymmetrisches Kohlenstoffatom, dann ist es meist activ, oft aber auch inactiv.

Auf die Beziehungen der Drehung des Derivates und der Muttersubstanz kommen wir weiter unten zu sprechen.

Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen.

Mit der Temperatur ändert sich das Drehungsvermögen in verschiedener Weise.

Die direkt beobachteten Aenderungen der Drehung mit der Temperatur hängen ab 1. von der Aenderung der Länge des die drehende Substanz enthaltenden Rohres, 2. von der Aenderung der Dichte der Lösung, 3. von der Aenderung der specifischen Drehung. Um diese aus den Beobachtungen zu berechnen, muss man die Ausdehnung des Materiales, aus dem die Röhre gefertigt ist, berücksichtigen und die Dichte bei der Beobachtungstemperatur in Rechnung bringen.

Die spec. Drehung bleibt entweder bei steigender Temperatur constant. Dies ist nach TUCHSCHMIDT (24) bei wässrigen Rohrzuckerlösungen der Fall.

Die specifische Drehnng nimmt mit der Temperatur ab. Dies ist am häufigsten der Fall. Es zeigt sich bei Invertzucker, Chinin, Conchinin, Cinchonin, Cinchonidin, Chinindisulfat, Conchinindisulfat, Thebain, santoninsaurem Natron, Glutin.

Dasselbe zeigt sich bei einigen von GERNEZ untersuchten ätherischen Oelen. Es ist nach GERNEZ (Ann. Ecol. Norm. I, pag. 1):

	Terpentinöl			Campher		
	t	Dichte	$[\alpha]_D$	t	Dichte	$[\alpha]_D$
Flüssig	11	0·8712	36·53			
	98	0·7996	36·04			
	154	0·7505	35·81	204	0·812	70·33
Dampf	168	0·003987 bei 761·67 Millim.	35·49	220	0·003843 bei 759·49 Millim.	70·31

Auch jenseits des Siedepunktes im dampfförmigen Zustand setzt sich die Abnahme fort, wie diese Zahlen zeigen, ohne dass aber ein Sprung einträte.

Eine Zunahme zeigen die folgenden Substanzen.

Weinsäure. Die Zunahme tritt bei fester und gelöster auf und bei allen Strahlen des Spectrums, aber für verschiedene Lösungen in verschiedenem Maasse.

Temperatur	Weinsäure in 100 Gew.-Thln. Lösung		
	40 %	20 %	10 %
0°	$[\alpha]_D =$ 5·53°	$[\alpha]_D =$ 8·66°	$[\alpha]_D =$ 9·95°
20°	8·32°	11·57°	12·25°
40°	11·03°	13·65°	15·68°
50°	12·27°	15·01°	17·11°
60°	12·63°	16·18°	18·31°
80°	14·27°	18·40°	20·72°
100°	17·66°	21·48°	23·79°

Ueber das Verhalten für andere Strahlen s. w. u.

Von den weinsauren Salzen zeigt das neutrale Natrium- und Kalium-Natriumtartrat eine schwache Zunahme, der Brechweinstein eine Verminderung der Drehung.

Aepfelsäure. Sehr gross ist der Einfluss der Temperatur bei der Aepfelsäure (26) und deren Salzen, bei denen sich ja auch mit Aenderung der Concentration das Drehungsvermögen sehr ändert, wie die folgenden Zahlen zeigen.

	$t = 10°$ C.	$t = 20°$ C.	$t = 30°$ C.	$[\alpha]_D^{10°} - [\alpha]_D^{30°}$
	Aepfelsäure ($H_2 \cdot C_4H_4O_5$). $[\alpha]_D$.			
$p = 64·00$	+ 4·10°	+ 2·72°	+ 1·99°	2·11
21·65	− 0·44°	− 0·90°	− 1·43°	0·90
	Aepfelsaures Kali ($K_2 \cdot C_4H_4O_5$). $[\alpha]_D$.			
$p = 33·86$	− 4·48°	− 5·22°	− 5·85°	1·37
16·29	− 5·62°	− 6·35°	− 7·09°	1·47
	Aepfelsanres Natron ($Na_2 \cdot C_4H_4O_5$). $[\alpha]_D$.			
$p = 42·75$	+ 0·38°	− 0·89°	− 2·04°	2·42
14·46	− 5·98°	− 7·07°	− 7·96°	1·98

Bei allen diesen Körpern nimmt mit steigender Temperatur die Rechtsdrehung ab, oder die Linksdrehung zu. Aepfelsäurelösungen mit 28—40§ sind bei 10° rechtsdrehend, bei 30° linksdrehend.

Nicotinlösung zeigt eine sehr kleine Zunahme. Es ist (25):

$$t = 10·2° \quad [\alpha]_D = 160·96, \qquad t = 30·0, \quad [\alpha]_D = 161·96.$$

Dispersion der Polarisationsebene.

Wir haben schon oben erwähnt, dass die verschiedenen Farben in verschiedenem Maasse gedreht werden, dass man also eine Dispersion der Polarisationsebene kennt.

Man unterscheidet zwischen einer normalen und einer anormalen Dispersion.

Bei der ersteren, der gewöhnlich vorkommenden, sind die violetten Strahlen mit kleinerer Wellenlänge stärker gedreht als die rothen mit grösserer, bei der anomalen findet das Gegentheil statt.

Die normale Dispersion ist das gewöhnliche, die anomale tritt z. B. bei der Weinsäure auf. Wir besprechen zuerst die Körper mit normaler Drehung.

Man stellt die Abhängigkeit der Drehung von der Wellenlänge dar durch Interpolationsformeln:

nach BIOT (27) $\alpha = a + \frac{b}{\lambda^2} + \frac{c}{\lambda^4} + \ldots\ldots$, nach BOLTZMANN (28) $\alpha = \frac{A}{\lambda^2} + \frac{B}{\lambda^4} + \ldots\ldots$,

wo A und B etc. resp. a, b, c Constanten sind.

Von den beiden Formeln hat nur die letztere eine theoretische Bedeutung, da für unendlich grosse Wellenlängen die Drehung Null werden muss.

Nach den sehr genauen Untersuchungen von SORET und SARASIN stellt die BOLTZMANN'sche Formel die Beobachtungen innerhalb eines weiten Bereiches, für Quarz von A bis H, sehr genau dar; jenseits O wird die Formel ungenau, selbst dann, wenn man drei oder vier Glieder der Reihe anwendet, die ausserdem nicht mehr convergirt. Ersetzt man in dem obigen Ausdruck λ durch l, die Wellenlänge im Quarz, so schliesst sich eine Formel mit zwei Gliedern wesentlich besser an die Beobachtungen an. Nimmt man drei Glieder, so wird die Uebereinstimmung nicht besser; fügt man zu der Formel mit zwei Gliedern ein drittes $H \cdot l^2$, so ist die Abweichung im allgemeinen noch grösser.

R. NASINI gelangt an der Hand zahlreicher Messungen s. w. u. zwischen B und $\lambda = 4226$ zu dem Resultate, dass die BOLTZMANN'sche Formel die Beobachtungen vollständig wiedergiebt und zwar sowohl bei Körpern mit kleiner Dispersion, als auch bei solchen mit sehr grosser, wie bei dem Santonid und Parasantonid, ferner bei solchen, die Anomalien zeigen, wie bei der Weinsäure. Im ersten Fall genügt eine Formel mit zwei positiven Constanten, im zweiten brancht man drei Constanten, die entweder alle positiv sind, oder von denen eine negativ ist; im dritten Falle, auch bei der Weinsäure, genügen schon zwei Constanten, von denen die eine negativ ist.

Ist die Dispersion der Drehung, d. h. die Differenz der Drehungen für zwei Strahlen, dividirt durch diejenige für einen beliebigen Strahl, bei zwei Körpern gleich, so sagt das, wie sich leicht beweisen lässt, aus, dass für den einen Körper die Constanten A' B', C', D' der Formel

$$\alpha' = \frac{A'}{\lambda^2} + \frac{B'}{\lambda^4} +$$

gleiche vielfache der entsprechenden A, B, C, D, für den anderen Körper sind, d. h. dass:

$$n \cdot A = A', \; n \cdot B = B', \; n \cdot C = C' \text{ etc.}$$

Dies scheint für eine Reihe von Derivaten desselben drehenden Körpers der Fall zu sein.

Für die Dispersion der Polarisatinnsebene liegen bisher noch im Ganzen wenige Messungen vor, trotzdem dass die Kenntniss derselben von der grössten Wichtigkeit ist; so lange sie nicht bekannt ist, lassen sich für die Beziehungen zwischen chemischer Zusammensetzung und spec. mnlekularem Drehungsvermögen noch keine allgemeineren Resultate erhalten, indem letztere nicht allein von der Temperatur und der Concentration der Lösung, sondern auch von der Dispersio abhängen, so dass, wenn eine Relation für die D-Linie aufgestellt ist, sie doch nicht mehr nhne Weiteres für irgend eine andere Linie gilt.

Die hisher vnrliegenden Beohachtungen theilen wir im Wesentlichen mit.

Die folgende Tabelle enthält die für Weinsäure, Campher und Santnnin gefundenen Werthe und zwar unter I in der gewöhnlichen Weise, unter II entsprechend der Gleichung $\alpha]_\lambda = \alpha(1 + bq)$, wo der Coefficient von q die procentische Aenderung der Drehung der reinen Substanz giebt.

I.

FRAUNHOFER'sche Linie	λ nach ANGSTRÖM	Weinsäure, $C_4H_6O_6$. Lösung in Wasser: $q = 50—95$, $t = 24°$, Rechts- u. linksdrehend	Campher, $C_{10}H_{16}O$. Lösung in Alknhol: $q = 50—95$, $t = 22·9°$, Rechtsdrehend	Santnnin, $C_{15}H_{18}O_3$. Lösung in Chlnroform: $q = 75—96·5$, $t = 20°$, Linksdrehend
B	686·7	—	—	140·1—0·2085 q
C	656·2	2·748 + 0·0945 q	38·549—0·0852 q	149·3—0·1555 q
D	589·2	1·950 + 0·1303 q	51·945—0·0964 q	202·7—0·3086 q
E	526·9	0·153 + 0·17514 q	74·331—0·1343 q	285·6—0·5820 q
b_1	518·3	—	—	302·38—0·6557 q
b_2	507·2	— 0·832 + 0·1915 q	79·348—0·1451 q	—
F	486·1	— 3·598 + 0·2398 q	99·601—0·1912 q	365·55—0·8284 q
e	438·3	— 9·657 + 0·3144 q	149·696—0·2346 q	534·98—1·5240 q
		ARNDTSEN, Ann. chim. phys.(3) 54, p.403. 1858.	ARNDTSEN, Ann. chim. phys.(3) 54, p.418. 1858.	R. NASINI, Acc. dei Lincei (3) 13. 1882.

II.

B	686·7			140·1 (1 — 0·0015 q)
C	656·2	2·748 (1 + 0·0344 q)	38·549 (1 — 0·0022 q)	149·3 (1 — 0·0010 q)
D	589.2	1·950 (1 + 0·0668 q)	51·945 (1 — 0·0019 q)	202·7 (1 — 0·0015 q)
E	526·9	0·153 (1 + 0·0114 q)	74·331 (1 — 0·0018 q)	285·6 (1 — 0·0020 q)
b_1	518·3			302·38 (1 — 0·0022 q)
b_2	507·2	— 0·832 (1 — 0·0230 q)	79·348 (1 — 0·0018 q)	
F	486·1	— 3·598 (1 — 0·0666 q)	99·601 (1 — 0·0019 q)	365·55 (1 — 0·0023 q)
e	438·3	— 9·657 (1 — 0·0326 q)	149·690 (1 — 0·0017 q)	534·98 (1 — 0·0028 q)

Man sieht, dass bei der Weinsäure der Coefficient von q mit der Wellenlänge sehr veränderlich ist, bei Campher und Santonin aber relativ kleinen Schwankungen unterwnrfen ist, sn dass also bei diesen der Einfluss der Concentratinn für alle Farhen nahezu der gleiche ist.

Für die Drehung der Weinsäure hat ARNDTSEN die oben gegebenen Gleichungen aufgestellt. Hieraus herechnen sich die fnlgenden Drehungen für verschieden concentrirte Lösungen.

In 100 Thln. Lösung							
Wasser q	Weinsäure	$[\alpha]_C$ roth	$[\alpha]_D$ gelb	$[\alpha]_E$ grün	$[\alpha]_b$ grün	$[\alpha]_F$ grünblau	$[\alpha]\ \lambda=4383$ blau
90	10	11·25°	13·68°	15·92°	16·40°	17·98°	(18·64°)
70	30	9·36°	11·07°	12·41°	12·57°	(13·19°)	12·35°
50	50	7·47°	8·47°	(8·91°)	8·74°	8·39°	6·06°
30	70	5·58°	(5·86°)	(5·41°)	4·91°	3·60°	— 0·23°
10	90	3·69°	3·25°	1·90°	1·08°	— 1·20°	— 6·51°

Digitized by Google

Die Tabelle zeigt, dass für jede Lösung bei einer hestimmten Farbe ein Maximum des Drehvermögens eintritt (es ist eingeklammert). Dies Maximum liegt bei den verdünntesten Lösungen normal im hrechharsten Theil, bei den concentrirtesten im wenigst hrechbaren, bei Lösungen mittlerer Concentration ist die Drehnng im Gelh und Grün am grössten.

Stark concentrirte alkoholische Lösungen zeigen eine Linksdrehung für stark brechbare Strahlen.

Die Anomalie in der Dispersion der Weinsäure verschwindet mit steigender Temperatur, wie KRECKE nachwies, es rückt das Maximum der Drehung zu immer kleineren Wellenlängen.

Die Tabelle enthält die Drehungen einer 50 % Weinsäure nnd 50 % Wasser enthaltenden Lösung bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur	*C*	*D*	*E*	*b*	*F*
0	5·641°	6·425°	5·771°	5·746°	5·635°
25	7·134°	8·429°	8·953°	8·871°	7·971°
50	9·284°	9·976°	11·584°	11·600°	12·316°
75	10·948°	12·727°	14·687°	14·867°	16·270°
100	13·457°	15·253°	17·819°	18·467°	19·671°

Die Aenderung der Drehnng ist indess für verschieden concentrirte Lösungen eine sehr verschiedene. Setzen wir (α) bei 0° gleich 1, so ist sie bei 100°.

		C	*D*	*E*	*b*	*F*
Weinsäure	50 %	2·3	2·5	2·7	3·1	3·4
"	40 %	3·2	3·2	3·0	—	3·2

Die geschmolzene Weinsäure zeigt in gegossenen Platten ebenfalls Anomalien, wie sie sich nach den Formeln von ARNDTSEN berechnen, indem für die Strahlen *C, D, E* Rechtsdrehung, für *b, F, e* Linksdrehung vorhanden ist.

Die Anomalien zeigen sich nicht in den Tartraten und bei Zusatz von Borsäure.

Bei den Tartraten ist die Dispersion keinen so grossen Aenderungen mit der Temperatur wie die Drehung selbst unterworfen. Jedenfalls sind hier noch wichtige Fragen zu entscheiden.

Die Aepfelsäure zeigt eine sehr grosse Dispersion, so fand ARNDTSEN für concentrirte Lösungen.

C	*D*	*E*	*F*	
+ 0·35	+ 0·71	+ 1·54	1·62	$\alpha_F : \alpha_c = 4{\cdot}63$.

In dieser Lösung ist die Dispersion normal. Bei Qnarz ist $\alpha_F : \alpha_c = 1{\cdot}89$.

Die nächsten Tahellen enthalten die Dispersionen einer Reihe von Santoninderivaten; dabei ist das Drehungsvermögen für die *B*-Linie stets gleich Eins gesetzt. Beigefügt ist noch die Drehung für die *B*-Linie selbst.

Namen	$[\alpha]_B$	*B*	*C*	*D*	*E*	b_1	*F*	λ_{4383}	λ_{4226}
Santonin in Alkohol, verdünnt . . .	—110·4	1	1·08	1·46	2·02	2·15	2·37	3·44	—
Parasantonid in Chloroform	+580·5	1	1·13	1·54	2·18	2·30	2·87	4·32	5·10
Santonid in Chloroform	+484	1	1·13	1·55	2·25	2·37	2·98	4·53	5·33
Santonid in Alkohol . . . $c = 1.831$	+378	1	1·22	1·76	2·56	2·72	3·42	5·20	6·17
Santonid in Alkohol . . . $c = 4{\cdot}046$	+442	1	1·15	1·57	2·24	2·38	2·99	4·55	5·38
Metasantonin in Chloroform	+ 92	1	1·12	1·34	1·81	1·97	2·35	2·79	—
Aethylparasantonat in Chloroform . .	— 57	1	1·23	1·72	2·39	2·51	3·15	4·71	5·53
Normalpropylparasantonat in Chloroform	— 58	1	1·18	1·59	2·22	2·34	2·91	4·38	—
Allylparasantonat in Chloroform . . .	— 54	1	1·13	1·69	2·34	2·47	3·06	4·58	5·55
Santonsäure in Chloroform	— 49	1	1·16	1·51	2·13	2·25	2·76	3·99	4·61
Normalpropylsantonat in Chloroform .	— 31·8	1	1·02	1·24	1·87	1·92	2·42	3·56	—

Das Lösnngsmittel scheint im allgemeinen keinen grossen Einfluss auf das Dispersionsvermögen zu besitzen. So zeigen Santonin nnd Santonid, ohgleich sie in Chloroform und Alko-

Digitized by Google

hol eine recht verschiedene specifische Drehung besitzen, doch dasselbe Dispersionsvermögen. Um aber diese Frage definitiv zu entscheiden, müsste man Körper nntersnchen, die in verschiedenen Lösungsmitteln sehr verschiedene specifische Drehungsvermögen haben, wie z. B. das Cinchonidin, gelöst in Alkohol und Wasser. Auch mit der Concentration ändert sich das Dispersionsvermögen nicht sehr. Für die Allyl- und Propyläther der Santon- und Parasantonsäure ergiebt sich, dass ersterer von der *D*-Linie an immer ein kleineres molekulares Drehungsvermögen als der Propyläther besitzt. Die grössere Dispersion scheint mit der Grösse der Drehung nicht in Beziehnng zu stehen. Wenn auch einerseits das Parasantonid nnd Santonid bei dem grösserem Drehungsvermögen auch die grössere Dispersion zeigen, so hat auf der anderen Seite das Santonin eine beträchtlich kleinere Dispersion als das Allylparasantonat, dessen Drehungsvermögen halb so gross ist als das des Santonins. Aehnliche Vergleichungen lassen sich für Santonin und Propylsantonat anstellen, welch letzteres ein viermal grösseres Drehungsvermögen als dieses besitzt.

Bei manchen Körpern ändert sich wohl die spec. Drehung bei Temperatursteigerungen sehr beträchtlich, nicht aber die Dispersion derselben; selbst dann nicht, wenn die Körper in den Dampfzustand übergehen.

Die folgenden Zahlen belegen dies. Die letzte Temperatur bezieht sich auf den dampfförmigen Zustand.

Orangenessenz				Terpentinöl			
Temperatur T°	Dichte	Molekular-Drehungen	Verhältniss d. Drehungen bei 0° u. T°	Temperatur T°	Dichte	Molekular-Drehungen	Verhältniss d. Drehnngen bei 0° u. T°
0°	0·8629	93·03		0·00°	0·8779	28·49	
		119·25				36·61	
		153·53				46·29	
		186·41				55·00	
		*248·55				71·01	
160·5°	0·7320	74·41	1·469	160·00°	0·7472	27·98	1·018
		95·64	1·465			35·90	1·020
		122·66	1·471			45·30	1·022
		148·88	1·471			53·88	1·021
		199·12	1·467			69·66	1·020
23·0°	0·8447	114·23	1·066				
		146·67	1·069				
		177·97	1·069				
		238·10	1·066				

Das Verhältniss der Drehungen bei 0° und T° ist für alle Farben dasselbe.

Einfluss der Concentration.

Das specifische Drehungsvermögen hatte sich zu:

$$(\alpha) = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot d \cdot p} = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot d \cdot (100 - q)}$$

ergeben, wenn q den Procentgehalt an inaktivem Lösungsmittel bedeutet.

Schon früher hatten wir angeführt, dass sich aus Lösungen verschiedener Concentration nicht immer derselbe Werth von (α) ableitet. Auch aus Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln ergeben sich verschiedene (α).

Für jedes Lösungsmittel kann man schreiben:

$$(\alpha) = A + Bq + Cq^2,$$

wo A das Drehvermögen für $q = 0$, d. h. die reine Substanz sein würde. Ist B und C Null, so ist (α) unabhängig von der Concentration.

Man kann diese Gleichung auch durch die andere ersetzen:

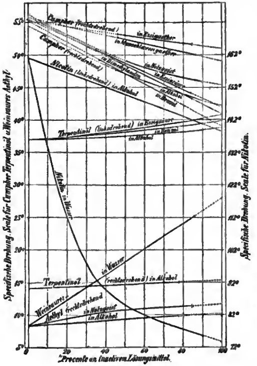
$$(\alpha) = A' + B'p + C'p^2 = A' + B'(100-q) + C'(100-q)^2.$$

Zwischen den Coefficienten von A, B, C und A', B', C' bestehen einfache Beziehungen. Eine andere Gleichung hat BIOT (29a) vorgeschlagen.

$$(\alpha) = A'' + \frac{B''q}{C'' + q}.$$

Wir werden hauptsächlich die erste Gleichung anwenden.

Die Werthe von A, B und C resp. A' B' und C' werden aus Beobachtungen an einer möglichst concentrirten, möglichst verdünnten und einer Lösung mittlerer Concentration ermittelt. Je weniger die Curve, die (α) als Function von q darstellt mit einer geraden Linie zusammenfällt, um so concentrirtere Lösung muss man zur Bestimmung der Constanten A verwenden.



(Ch. 225.)

Die specifische Drehung eines Körpers erfährt nun die aller verschiedenartigsten Veränderungen beim Lösen desselben in verschiedenen Lösungsmitteln. Löst man Nikotin in Wasser, so sinkt die spec. Drehung erst schnell, dann langsam, in alkoholischer Lösung fällt sie sehr langsam. Aber auch wenn der Charakter der Aenderung derselbe ist (meist ist die Curve [s. Fig. 225] eine Gerade oder eine schwach gegen die Abscissenaxe convexe Curve), so ist doch die Neigung derselben, d. h. die gleichen zugesetzten Mengen des Lösungsmittels entsprechenden Aenderungen eine sehr verschiedene, wie sich aus den folgenden Gleichungen ergiebt. Das von q freie Glied ist die aus der Formel sich berechnende specifische Drehung des unvermischten Körpers. Die Formeln zeigen, wie weit sich aus den Beobachtungen an Lösungen die specifische Drehung der reinen Substanz berechnen lässt.

Die Figur (30) giebt für eine Reihe von Substanzen die Abhängigkeit der specifischen Drehung von der Concentration in verschiedenen Lösungsmitteln.

Wir geben im Folgenden für einige Substanzen die Gleichungen, falls die Grenzen der Concentration, innerhalb deren sie ermittelt sind, hinlänglich grosse sind. Wegen der sonstigen Einzelangaben verweisen wir auf die Lehrbücher der Chemie, die Sammlungen physikalischer Constanten und vor allem auf LANDOLT's Werk, das optische Drehungsvermögen etc.

R bedeutet rechts-, L linksdrehend. Unter Grenzen stehen die Werthe von q, welche die extremsten Lösungen enthielten, t ist die Temperatur.

Digitized by Google

Eine Reihe anderer Zahlen finden sich im Text weiter unten.

	t	Drehung	Grenzen		
Campher, $C_{10}H_{16}O$.					
+ Aethylalkohol . . .	20°	R	45—90	$q = 54{\cdot}38 - 0{\cdot}1614\,q + 0{\cdot}0_3369\,q^2$	Landolt, L. A. 189, p. 332. 1877.
+ Methylalkohol . . .	20°	R	50—89	$q = 56{\cdot}15 - 0{\cdot}1749\,q + 0{\cdot}0_3662\,q^2$	„
+ Essigsäure	20°	R	34—84	$q = 55{\cdot}49 - 0{\cdot}1372\,q$	„
+ Essigsaures Aethyl .	20°	R	46—85	$q = 55{\cdot}15 - 0{\cdot}0438\,q$	„
+ Monochloressigäther .	20°	R	45—86	$q = 55{\cdot}7 - 0{\cdot}0669\,q$	„
+ Benzol	20°	R	36—76	$q = 55{\cdot}21 - 0{\cdot}1630\,q$	„
+ Dimethylanilin . .	20°	R	43—85	$q = 55{\cdot}78 - 0{\cdot}1491\,q$	„
+ Alkohol	22·9°	R	50—95	$q = 51{\cdot}945 - 0{\cdot}0964\,q$	Arndtsen, Ann. chim. phys. (3) 54, p. 403. 1858.
Nicotin, $C_{10}H_{14}N_2$.					
Ohne Lösungsmittel .	20°	L	—	$q = 161{\cdot}55$	Landolt, L. A. 189, p. 317. 1877.
+ Alkohol	20°	L	10—85	$q = 160{\cdot}83 - 0{\cdot}2224\,q$	
+ Wasser	20°	L	10—91	$q = 115{\cdot}019 - 1{\cdot}70607\,q + \sqrt{2140{\cdot}8 - 108{\cdot}867\,q + 2{\cdot}5572\,q^2}$	
Terpentinöl, $C_{10}H_{16}$, linksdrehendes . . .					
Ohne Lösungsmittel .	20°	L	—	$q = 37{\cdot}010$	Landolt, L. A. 189, p. 311. 1877.
+ Alkohol	20°	L	10—90	$q = 36{\cdot}974 + 0{\cdot}0_248\,q + 0{\cdot}0_3133\,q^2$	„
+ Benzol	20°	L	10—90	$q = 36{\cdot}970 + 0{\cdot}0215\,q + 0{\cdot}0_467\,q^2$	„
+ Essigsäure	20°	L	10—90	$q = 36{\cdot}894 + 0{\cdot}0246\,q + 0{\cdot}0_3137\,q^2$	„
Weinsaures Aethyl, $(C_2H_5)_2 \cdot C_4H_4O_6$.					
Ohne Lösungsmittel .	20°	R	—	$q = 8{\cdot}309$	Landolt, L. A. 189, p. 324. 1877.
+ Wasser	20°	R	30—86	$q = 8{\cdot}090 + 0{\cdot}2003\,q$	„
+ Alkohol	20°	R	22—78	$q = 8{\cdot}409 + 0{\cdot}0187\,q$	„
+ Holzgeist	20°	R	22—85	$q = 8{\cdot}418 + 0{\cdot}06259 - 0{\cdot}0_3348\,q^2$	„

Für die in der Technik so wichtigen Zuckerarten sind folgende Formeln aufgestellt:

	t	Drehung		
Rohrzucker				
+ Wasser (31) . . .	20°	R	$[\alpha]_D = 64{\cdot}73 + 0{\cdot}0260\,q - 0{\cdot}0_452\,q^2$	1—18 % Zucker
+ Wasser (32) . . .	20°	R	$[\alpha]_D = 63{\cdot}90 + 0{\cdot}0647\,q - 0{\cdot}0_3398\,q^2$	18—69 % „
+ Wasser (33) . . .	20°	R	$[\alpha]_D = 64{\cdot}156 + 0{\cdot}0516\,q - 0{\cdot}000280\,q^2$	2—65 % „
Glycosehydrat, $C_6H_{12}O_6$ + H_2O	5°			
Glycose + Wasser (34)	20°	R	$[\alpha]_D = 52{\cdot}50 + 0{\cdot}018796\,p + 0{\cdot}0_351683\,p^2$	1—100 % „
Glycose, $C_6H_{12}O_6$ . .	4°	R	$[\alpha]_D = 47{\cdot}73 + 0{\cdot}115534\,p + 0{\cdot}0_33883\,p^2$	
+ Wasser (34) . . .	20°	R		

Demnach wächst die specifische Drehung in 1—2proc. Zuckerlösungen nicht wieder an, wie Hesse meinte.

Lactose, rechtsdrehend 64·64—95·11, $[\alpha]_D = 83{\cdot}883 + 0{\cdot}0785\,p - 0{\cdot}209\,t$,
($p = 4{\cdot}84 - 31{\cdot}36$, $t = 10 - 30$),

Digitized by Google

Für den Invertzucker ist (O. GUBBE, Ztschr. d. Ver. f. Rübenz.-Ind. 1884; Beibl. 9, pag. 262):

$$[\alpha]_D^{20} = f(q)_{20} = -23\cdot305 = 0\cdot01612 \cdot q + 0\cdot00023391 \cdot q^2.$$

Für $t = 0$ bis $30°$ ist:

$$[\alpha]_D^t = f(q)_{20} + 0\cdot30406\,(t-20) + 0\cdot001654 \cdot (t-20)^2.$$

Für $t = 20$ bis $100°$ ist:

$$[\alpha]_D^t = f(q)_{20} + 0\cdot32464\,(t-20) - 0\cdot0002105 \cdot (t-20)^2.$$

Für den wasserfreien Invertzucker berechnet sich demnach zwischen 0 und 30°:

$$[\alpha]_D^t = -23\cdot305 + 0\cdot30406\,(t-20) + 0\cdot001654\,(t-20)^2.$$

Ausser den in diesen und den folgenden Tabellen mitgetheilten Drehvermögen sind noch eine grosse Anzahl anderer bestimmt worden, aber meist nur für eine geringe Anzahl von Concentrationen. Sie beziehen sich besonders auf die Alkaloide und Zuckerarten. Eine bis zum Jahre 1879 reichende Zusammenstellung findet sich in dem mehrfach citirten Werke von LANDOLT, sonst vor allem in den in LIEBIG's Annalen veröffentlichten Abhandlungen von HESSE u. OUDEMANS.

Keine Aenderung des Drehungsvermögens mit der Concentration zeigen die Ester der Santon- und Santonigensäure in Benzol und Chloroform (35).

Bei verschiedenen Lösungsmitteln ist der Einfluss der Concentration auf $[\alpha]_D$ ein verschiedener.

R. NASINI (36) hat darauf hin das Parasantonid nntersucht.

Bei Lösungen in Chloroform, bei denen der Procentgehalt p von 0·1396 auf 47·9809 wuchs, ergab sich stets derselbe Werth für $[\alpha]_D$, der zwischen 88·4 und 89·6 schwankte. Bei einer Lösung in Essigsäureanhydrid ergaben sich für Concentrationen 0·356; 3·001; 19·089 Werthe von $[\alpha]_D$ 83·0; 82·1 83·2, sodass also in diesen beiden Lösungsmitteln $[\alpha]_D$ von p unabhängig erscheint.

In alkoholischer Lösung ergab sich dagegen für:

p	$[\alpha]_D$	p	$[\alpha]_D$
0·257	88·8	3·011	83·3
0·274	88·1	3·285	83·7
0·678	86·2	8·274	83·5
0·702	85·2	8·493	83·4
1·534	83·7		

sodass eine allmähliche Abnahme sich bei wachsendem p zeigt; für sehr kleine p hat $[\alpha]_D$ fast denselben Werth wie in der Chloroformlösung.

Das Drehungsvermögen der Weinsäurelösungen in Aethylalkohol ist weit kleiner als das derer in Wasser, und das derer in Methylalkohol ist Null. Erst bei einem Wasserzusatz tritt es wieder auf.

Fast ganz unabhängig von dem Lösungsmittel ist die Drehung bei dem Rohrzucker, so fand B. TOLLENS (37) folgende Werthe für $[\alpha]_D$:

In Wasser 66·667°, Aethylalkohol (und Wasser) 66·827°; Methylalkohol (und Wasser) 66·628°; Aceton (und Wasser) 67·396°.

Drehungsvermögen in ganz concentrirten und ganz verdünnten Lösungen. Für A selbst muss sich natürlich stets derselbe Werth, wie es ja auch die obigen Formeln zeigen, ergeben, welches Lösungsmittel man auch anwendet, während für sehr verdünnte, d. h. für $q = 100$ die Werthe von $[\alpha]$, je nach dem Lösungsmittel, weit auseinander liegen. Will man daher allgemeine Beziehungen zwischen Drehung und chemischer Constitution ermitteln, so muss man möglichst concentrirte Lösung der Berechnung des specifischen Drehungsvermögens zu Grunde legen und nicht, wie TH. THOMSEN will, möglichst verdünnte.

In der folgenden Tabelle sind die für Campher erhaltenen Werthe enthalten, die das Obige vollkommen bestätigen. Die Werthe für $q = 0$ stimmen gut überein, die für $q = 100$ liegen dagegen weit auseinander.

Digitized by Google

Lösungsmittel	$[\alpha]$ für $\varphi = 0$ Reine Substanz	$[\alpha]$ für $\varphi = 100$ Unendliche Verdünnung	Ganze Veränderung
Essigsäure	55·5°	41·8°	13·7°
Essigäther	55·2°	50·8°	4·4°
Monochloressigäther . .	55·7°	49·0°	6·7°
Benzol	55·2°	38·9°	16·3°
Dimethylanilin . . .	55·8°	40·9°	14·9°
Holzgeist	56·2°	45·3°	10·9°
Alkohol	54·4°	41·9°	12·5°

Bei den folgenden Substanzen kann man die direkt bestimmten mit den aus den unendlich verdünnten Lösungen berechneten vergleichen.

Je verdünnter die Lösung ist, desto weiter entfernt sich die berechnete specifische Drehung von der am reinen Körper beobachteten. Es ergab sich:

Substanz	Lösungsmittel	$[\alpha]_D$ der reinen Substanz, $\varphi = 0$	$[\alpha]_D$ beim Maximum der Verdünnung, $\varphi = 100$	Differenz
Linksterpentinöl	Alkohol	36·97°	36·79°	+ 1·82°
	Benzol	36·97°	39·79°	+ 2·82°
	Essigsäure	36·89°	40·72°	+ 3·83°
Rechtsterpentinöl	Alkohol	14·17°	15·35°	+ 1·18°
Nicotin (linksdrehend)	Alkohol	160·83°	138·59°	—22·24°
	Wasser	161·28°	74·13°	—87·16°
Weinsaures Aethyl (rechtsdrehend)	Alkohol	8·27°	10·19°	+ 1·92°
	Holzgeist	8·42°	11·19°	+ 2·77°
	Wasser	8·09°	28·12°	+20·03°

Während bei Lösungen flüssiger Substanzen sich die Richtigkeit der Annahme, dass A die Drehung der reinen Substanz darstelle, direkt prüfen lässt, ist dies bei denen fester nicht der Fall, da aber erstere die Annahme bestätigen und auch für letztere sich derselbe Werth bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel ergiebt, so kann man die Formel auch auf feste Körper anwenden.

Wenn der geschmolzene, direkt untersuchte Rohrzucker (38) eine andere Drehung $[\alpha]_D = 45·81°$ als die aus der früheren Formel berechnete $+ 64·156°$ zeigt, so erklärt sich dies sehr einfach daraus, dass der Zucker beim Schmelzen tiefgreifende Umänderungen erfährt. In Bezug auf die Drehung tritt dies schon dadurch hervor, dass die Dauer des Schmelzens auf dieselbe von Einfluss ist.

Mit Zunahme der Löslichkeit derselben drehenden Substanz in verschiedenen Lösungsmitteln scheint im Allgemeinen das Drehungsvermögen zu wachsen.

Während die meisten Santoninderivate in alkoholischer Lösung schwächer als in chloroformhaltiger drehen, ist bei der Photosantonsäure das Umgekehrte der Fall, entsprechend löst sie sich auch in Alkohol leichter als in Chloroform (39).

Wir haben bisher nur diejenigen Substanzen betrachtet, bei denen bei einer Aenderung der Concentration keine Umkehrung der Drehungsrichtung eintritt. Wir betrachten jetzt diese, zu denen besonders Weinsänre und Aepfelsäure gehören.

Die für die wässrigen Weinsäurelösungen gefundenen Zahlen sind weiter oben ausführlich mitgetheilt.

Hier sei noch bemerkt, dass für die brechbareren Strahlen die vorhandene Linksdrehung sich mit abnehmender Concentration in eiue Rechtsdrehung verwandelt.

Biot fand ferner, dass geschmolzene Weinsäure nach rechts, feste nach links dreht; Umkehrungen für die blauen Strahlen erhielt Arndtsen bei concentrirten alkoholischen Lösungen von Weinsäure.

Setzt man zu Weinsäure Schwefelsäure, Essigsäure oder Salpetersäure, so tritt eine beträchtliche Verminderung des molekularen Drehungsvermögens ein.

Digitized by Google

Lösungen von Weinsäure io Aethyl- und Methylalkohol und in Aceton besitzen nur eio äusserst schwaches positives Drehungsvermögen; solche in Gemischeo von Aceton und Aether sowie voo Aceton uod Chloroform gebeo Lioksdrehungen.

Die für die Aepfelsäure und ihre Salze erhaltenco Resultate enthält die folgende Tabelle: die Grösse p giebt die Drehung für $q = 100$, also für unendlich verdünnte Lösungen, und f denjenigen Procentgehalt der Lösung an activer Suhstanz, bei welchem ein Uebergang aus Rechts- in Linksdrehung eintreten würde, also die Flüssigkeit inactiv ist.

	A	B	C	Grenzen	f	p
Aepfelsäure	5·891	− 0·0897	0	29·9 und 91·6	34·24 §	− 3·068
Kaliumhydromalat . .	− 0·6325	− 0·0556	0	73 „ 90·6	—	− 6·19
Kaliummalat	3·016	− 0·1588	+ 0·000555	38 „ 90·6	79·54 §	− 7·31
Natriumhydromalat . .	9·367	− 0·2791	+ 0·001152	39 „ 80	59·75 §	− 7·02
Natriummalat	15·202	− 0·3322	+ 0·000818	34·5 „ 94·7	47·43 §	− 9·84
Lithiumhydromalat . .	8·572	− 0·3573	+ 0·001868	50 „ 90	71·86 §	− 8·48
Lithiummalat	26·717	− 0·6821	+ 0·002878	60·8 „ 94·0	50·48 §	−12·71
Ammoniumhydromalat .	− 3·955	− 0·0286	—	72·4 „ 93·6	—	− 6·83
Ammoniummalat . . .	− 3·315	− 0·0050	+ 0·0005115	36·9 „ 82·7	—	− 8·93

Für Bariummalat, das sich sehr schwer löst, ergchen sich für:

$q = 90·6175$ $[\alpha]_D = + 8·18$, $q = 91·495$ $[\alpha]_D = + 8·05$, $q = 95·006$ $[\alpha]_D = + 4·69$, $q = 98·035$ $[\alpha]_D = - 2·58$.

Eine Interpolatiousformel lässt sich nicht aufstellen; doch besitzt das wasserfreie Malat jedenfalls eine sehr grosse Drehung (40).

Versetzt man eine verdünnte, nach links drehende Lösung von Aepfelsäure mit steigenden Mengen von Schwefelsäure oder Essigsäure, so zeigt sich, dass sowohl Schwefelsäure wie Essigsäure die Drehungsrichtung aus Links in Rechts verwandelt, letztere freilich in weit schwächerem Grade. Es dürfte dies seinen Grund darin haben, dass die zugesetzten Säuren eioen Theil des Wassers binden uod so seine Wirkung auf die Aepfelsäure aufheben.

Eine sehr eigenthümliche Thatsache ist, dass Zusatz von gewissen an sich inactiven Körpern die Drehung activer in hohem Grade erhöht.

So hat Biot (41) gefunden, dass Borsäure, ohne selbst auf das Licht eiozuwirkeo, das Drehuogsvermögeo von Weinsäure in hohem Grade erhöht (Biot, Mém. de l'Ac. d. Sc. 16, pag. 259, 1837); dasselhe faod Pasteur an der Aepfelsäure, zugleich wird die anomale Dispersioo der Polarisatioosebeoe oormal.

D. Gernez (42) fand, dass wie Borsäure eine grosse Zahl voo anderen Substanzen auf die Weinsäure wirken, so die Amide: Formamid, Acetamid, Harnstoff; Säuren, wie arsenige, Arsen-, Molybdän- und Antimonsäure; Salze, wie die Arsenate, die Molybdate und Wolframate. Natriummolybdat kann z. B. die Drehung von Weinsäure auf das 37-fache erhöhco, uod zwar momentan, während hei der arsenigeo Säure die Erhöhung our allmählich geschieht.

Die Tabelle enthält die Resultate einer Reihe bei 17° für die D-Linien. Die Lösungen enthalten alle 1·250 Grm. Rechtsweinsäure, deneo wachsende Mengen Natriummolyhdat voo $\frac{1}{24}$ Aeq. bis 7 Aeq. zugesetzt wurden; das Ganze wurde stets auf 50 Ccm. gebracht. Die Röhre hatte eine Läoge von 105·7 Millim. x ist die Menge zugesetzten Molybdats, α_D die Drehung, q die Anzahl Aequivalente von Molybdat auf 1 Aeq. Weinsäure, Δ die Zunahme der Drehung beim Uebergang von einer Lösung zur nächsten.

x	0 g	0·084 g	0·168 g	0·336 g	0·504 g	0·672 g	0·840 g	1·008 g
α_0	0° 21'	0° 50'	1° 21'	2° 22'	3° 23'	4° 25'	5° 26'	6° 26'
q	0	$\frac{1}{24}$	$\frac{1}{12}$	$\frac{2}{12}$	$\frac{3}{12}$	$\frac{4}{12}$	$\frac{5}{12}$	$\frac{6}{12}$
Δ		29'	31'	61'	61'	62'	61'	60'
x	1·176 g	1·344 g	1·512 g	1·680 g	1·849 g	2·017 g	2·187 g	2·353 g
α_0	7° 37'	8° 49'	10° 8'	11° 30'	12° 39'	13° 39'	13° 33'	13° 33'
q	$\frac{7}{12}$	$\frac{8}{12}$	$\frac{9}{12}$	$\frac{10}{12}$	$\frac{11}{12}$	$\frac{12}{12} = 1$	$\frac{13}{12}$	$\frac{14}{12}$
Δ	71'	72'	79'	82'	69'	+ 60'	− 6'	0

Digitized by Google

x	2·521 g	3·024 g	4·033 g	5·042 g	6·048 g	8·066 g	10·084 g	12·100 g	14·117 g
α_0	13° 31'	13° 21'	13° 11'	12° 57'	12° 44'	12° 30'	12° 1'	11° 45'	11° 10'
q	$1\frac{1}{4}$	$1\frac{1}{2}=1\cdot5$	2	2·5	3	4	5	6	7
Δ	— 2'	— 10'	— 10'	— 14'	— 13'	— 14'	— 29'	— 16'	— 25'

Befinden sich Weinsäure und Natriummolybdat in äquivalenten Mengen in der Lösung, so bildet sich eine Substanz, deren Drehnng 37·57 mal so gross als die der Weinsäure ist; daraus folgt auch, warum die Drehung bei Zusatz von Molybdat nahezu proportional mit dem Gehalt an diesem wächst; ein weiter gesteigerter Zusatz vermindert die Drehung etwas.

Ganz analoge Resultate ergeben sich bei der Untersuchung von Gemengen aus Weinsäure und Ammoniummolybdat und Kalinm- und Natriumwolframat; stets tritt ein Maximum der Drehung ein (D. GERNEZ, Compt. rend. 105, pag. 803. 1887. Beibl. 12, pag. 204 und Compt. rend. 106, pag. 1527. 1888).

Von Weinsäure und Borsäure sind übrigens auch Verbindungen bekannt.

Ebenso wie die Weinsäure und Aepfelsäure verhält sich auch der an sich in wässrigen Lösungen nnr ganz schwach linksdrehende Mannit. Ein Zusatz von Borsäure oder Natrium- und Calciumborat macht ihn rechtsdrehend, schwächer ein solcher von Chlornatrinm nnd Natriumsulfat; linksdrehend ein solcher von Aetzkali, Aetznatron, Kaliumcarbonat, Kaliumhydroarsenat, Kalk, Baryt, Magnesia.

Auch bei der Mandelsäure (45) wächst bei einem Zusatz von Borsäure die Drehung.

Invertzucker zeigt eine ebensolche Umkehrung beim Erwärmen und bei Zusatz von Alkohol.

Sehr starke Aenderungen der Drehung mit der Concentration zeigen Verbindungen drehender Substanzen mit nicht drehenden, die erst durch die Verbindung das hohe Drehungsvermögen erhalten haben. Hier treten in Folge des Wasserzusatzes Dissociationen ein. Beispiele dafür sind: $NaBoO \cdot C_4H_4O_5$ und $K \cdot BoO \cdot C_4H_4O_5$.

Das Leucin (44) dreht in wässeriger Lösung nach links, in saurer und alkalischer Lösung nach MAUTHNER nach rechts.

Asparagin und Asparaginsäure zeigen bei zunehmendem Zusatz von Essigsäure einen Uebergang von Linksdrehung zu Rechtsdrehung.

In wässerigen Lösungen dreht das Asparagin nach links, in natronhaltigen dreht es auch nach links, und nimmt die Drehung mit Zunahme des Alkalis erst stark, dann schwach ab; zu beachten ist, dass das Asparagin sich bei Berührung mit dem Alkali allmählich in Asparaginsäure verwandelt. Bei Gegenwart von schon kleinen Mengen Salzsäure und Schwefelsäure tritt an Stelle der Linksdrehung eine Rechtsdrehung, die bei Zunahme der Säure erst schnell, dann langsam zunimmt. Bei gleicher Anzahl der Moleküle bewirkt die Schwefelsäure eine etwas stärkere Rechtsdrehung als die Salzsäure.

Essigsänre ändert das Drehungsvermögen weit schwächer, sodass schwach saure Lösungen nach links, stark saure nach rechts drehen. Bei 10 Molekülen Säure ist die Activität verschwunden; doch wird sich dieser Punkt wohl mit dem Wassergehalt der Lösung ändern.

Asparaginsänre. Eine wässerige Lösung dreht nach links; führt man die Säure in ihr Natriumsalz über, so erfährt ihre Linksdrehung eine Vermehrung, die sich bei weiterem Zusatz nicht mehr steigert; neutralisirt man mit Ammoniak, so tritt eine Steigerung ein, gleich der bei der Neutralisation mit Natron, die aber bei weiterem Zusatz noch zunimmt. Setzt man Salzsäure zu einer wässrigen Lösung, so geht allmählich die Linksdrehung in Rechtsdrehung über, und diese nimmt zu bis etwa 3 Moleküle Salzsäure auf 1 Mol. Asparaginsäure vorhanden sind. Die Essigsäure verhält sich ähnlich wie die Salzsäure, nur dass bei der Essigsäure erst bei einem weit grösserem Gehalt an Säure Inactivität und dann Rechtsdrehung eintritt, als bei der Salzsänre, während die Schwefelsäure eine noch stärkere Wirkung als die Salzsäure ausübt.

Ueber die Ursache dieser Veränderlichkeit der specifischen Rotation lassen sich verschiedene Vermuthungen aufstellen:

1. Die active Substanz (46) theilt sich beim Lösen nicht in einzelne Moleküle, sondern es bleiben Molekülaggregate bestehen, welche bei zunehmender Verdünnung immer mehr zerfallen.

Diese Ansicht lässt sich durch den Versuch prüfen, denn es ist wohl anzunehmen, dass bei

Digitized by Google

znnehmender Menge des Lösungsmittels die Dissociation der activen Molekülgruppen endlich eine bestimmte Grenze erreicht, bei welcher entweder ein vollständiger Zerfall stattgefunden hat, oder Aggregate von constanter Zusammensetzung geblieben sind. Man darf also erwarten, dass von gewissen Verdünnungen an die specifische Drehung sich nicht mehr weiter ändert.

2. Die active Substanz (47) geht mit einer bestimmten Anzahl von Molekülen des Lösungsmittels chemische Verbindungen ein, bildet z. B. mit Wasser Hydrate, welche ein anderes, etwas stärkeres, schwächeres oder entgegengesetztes Drehungsvermögen besitzen, als der ursprüngliche Körper. Je nach der Anzahl der entstandenen Moleküle dieser Verbindungen, die mit wachsender Verdünnung sich vermehren müssen, könnte eine Zu- oder Abnahme der specifischen Rotation eintreten.

Diese Hypothese von Bremer lässt sich ebenfalls der Prüfung durch den Versuch unterwerfen, denn man kann erwarten, dass bei Weinsäure und Aepfelsäure von einer gewissen Wassermenge der Lösung an endlich alle Moleküle in Hydrat übergegangen sind, und somit weitere Verdünnungen keine Aenderung der specifischen Rotation mehr hervorrufen werden. Dieselbe muss schliesslich einen constanten Werth annehmen.

3. Eine letzte Ansicht wurde von Landolt mit folgenden Worten ausgesprochen: »Es ist denkbar, dass, wenn zwischen die Moleküle einer activen Substanz (z. B. Terpentinöl), die alle eine gleiche Anziehung auf einander ausüben, andere Moleküle (z. B. Alkohol) treten, welche mit einer abweichenden Anziehungsintensität einwirken, dadurch eine gewisse Modification in der Structur der ersteren hervorgebracht wird, und zwar in der Weise, dass in jedem Molekül der gegenseitige Abstand der Atome, ihre Anordnung im Raume, sowie die Art der Atombewegungen sich ändert. Damit wird auch die Dissymmetrie in der Aetherdichtigkeit, welche die Activität bedingt, modificirt, und diese Wirkungen werden um so stärker auftreten, je mehr die Zahl der inactiven Moleküle zunimmt. Löst man den activen Körper in verschiedenen indifferenten Flüssigkeiten, so muss sich ebenfalls eine abweichende specifische Drehung ergeben, da jede Art von Molekülen mit anderer Anziehung einwirkt.«

Nimmt man diese Verhältnisse als Ursache der Zu- oder Abnahme des Rotationsvermögens an, so wird bei fortgesetzter Verdünnung die allmähliche Aenderung der Atomgruppirung immer weiter vor sich gehen können, und es ist kein Grund vorhanden, dass von gewissen Wassermengen an eine Constanz der specifischen Drehung eintreten muss.

Um diese Verhältnisse zu prüfen, hat R. Pribram (48) Weinsäure, Nicotin, Rohrzucker mit einem Halbschattenapparat mit Lippich'schen Polarisatoren untersucht und folgende Resultate erhalten.

Weinsäure p	Wasser q	$[\alpha]_D^{20}$	Weinsäure p	Wasser q	$[\alpha]_D^{20}$
4·7161	95·2839	14·198°	1·2586	98·7414	14·651°
3·0893	96·9107	14·270°	0·5771	99·4229	15·584°
2·2339	97·7661	14·472°	0·3471	99·6529	16·284°

Nicotin p	$[\alpha]_D^{20}$	Rohrzucker p	$[\alpha]_D^{20}$
4·0289	77·030°	3·6589	66·531°
2·0125	77·870°	2·0536	66·382°
1·3244	78·283°	1·0131	66·002°
0·8826	79·319°	0·3201	65·415°
		0·2222	65·213°

Als Resultat sämmtlicher bei Weinsäure, Nicotin und Rohrzucker erhaltenen Beobachtungen ergiebt sich nach Pribram, dass die specifische Rotation aller dieser Substanzen auch in den grössten Verdünnungen noch immerfort eine Zu- oder Abnahme erleidet und dass nirgends ein Constantwerden derselben zu erkennen ist.

Von den drei anfangs erwähnten Hypothesen über die Ursache der Veränderlichkeit des Rotationsvermögens durch den Einfluss inactiver Medien könnten daher jedenfalls die zwei ersten in den vorliegenden Fällen als unzulässig bezeichnet werden, während die dritte den Beobachtungen mindestens nicht widerspräche.

Gegen diese Ausführungen wendet sich J. W. BREMER (Rec. Trav. Chim. Pays Bas. 6, pag. 255. 1887. Beibl. 12, pag. 203); nach ihm führt auch die LANDOLT'sche Hypothese zu einer Constanz des Drehvermögens, und dieses tritt ein von dem Momente an, wo die um die einzelnen Moleküle gelegenen Wirkungssphären in Bezug auf das Lösungsmittel sich nicht mehr schneiden. Die oben besprochenen Messungen von PRIBRAM hält er für nicht genügend genau, um das von ihm erhaltene Resultat, d. h. eine Veränderung des specifischen Drehungsvermögens, die immer weiter fortschreitet, zu constatiren; nach ihm würden die Zahlen ebensogut seine (BREMER's) Auffassung stützen, dass mit abnehmender Concentration das Drehungsvermögen constant wird. Er leugnet indess nicht, dass die von LANDOLT in Betracht gezogenen Momente von Einfluss sein können.

Beziehungen der Drehungen chemisch verwandter Körper.

Aus den obigen Entwickelungen geht hervor, dass die specifische Drehung eine von einer ganzen Anzahl verschiedener Variablen abhängige Grösse ist. Sie ändert sich mit der Temperatur, sie ist von der Wellenlänge des untersuchten Strahles bedingt. Ob sie im festen, flüssigen und gasförmigen Zustand für denselben Körper vollkommen die gleiche ist, lässt sich noch nicht entscheiden: die Abhängigkeit der spec. Drehung von den obigen Grössen ist ausserdem von Substanz zu Substanz verschieden, sodass sich für's erste noch keine allgemeinen Relationen zwischen chemischer Constitution und Drehung aufstellen lassen, wir kennen eben noch nicht die Constante oder die Constanten, welche das Drehungsvermögen wirklich physikalisch definiren; was wir kennen, sind nur experimentell abgeleitete Grössen, die den einzelnen Körpern gerade wie der Schmelzpunkt, die Dichte bei Null Grad etc. eigenthümlich sind.

Nichtsdestoweniger haben sich bei Vergleichung analog zusammengesetzter und homologer Verbindungen einige, freilich zum Theil nur sehr angenähert geltende Relationen ergeben.

Dass sich für die molekularen Drehungsvermögen zusammengehöriger Verbindungen im Allgemeinen keine durchgreifenden einfachen Beziehungen ergeben können, das lässt sich schon aus dem Verhalten der Derivate einer drehenden Substanz schliessen.

Ein Derivat dreht, falls es dies überhaupt thut, meist in demselben Sinne, wie die Ausgangssubstanz, manchmal aber auch im entgegengesetzten.

Bindet man Alkaloide an Säuren, so bleibt meist die Richtung der Drehung dieselbe, eine Ausnahme macht u. a. das Nicotin und Narkotin, bei denen die Linksdrehung in eine Rechtsdrehung übergeht. In fast allen Fällen nimmt aber die Drehung ab, beim Laudanin wird sie fast ganz aufgehoben, nur beim Chinin wächst sie.

Derivate und deren Muttersubstanz, die entgegengesetztes Drehungsvermögen zeigen, sind in der Tabelle zusammengestellt (+ ist rechts, — ist links).

Mannit	—	Nitromannit	+
Camphersäure	+	Ihr Anhydrid	—
Amylalkohol *)	+	Derivate	—
Weins. Lösung	+	Geschmolzen (schwach)	—
Aepfelsäure	+	Salze derselben	—

Für Saccharin ist $[\alpha]_D$ ca. = + 93·5, für das Calciumsalz — 5·7, für das Natriumsalz — 17·2.

Von nahe verwandten Körpern drehen oft die einen nach links, die anderen nach rechts, so drehen das Diamylamin und das Triamylamin sowie ihre Chlorhydrate, nach rechts, während das Monoamylamin nach links dreht.

*) Entsprechend dreht das aus gewöhnlichem, schwach linksdrehendem Amylalkohol gewonnene Amyljodid nach rechts, das aus activem rechtsdrehend gewonnene nach links.

Digitized by Google

Krecke (51) hat die Sätze aufgestellt:

1. Wenn ein optisch activer Körper mit einem optisch inactiven eine Verbindung eingeht, oder wenn er durch chemische Agentien verändert wird, so bleibt das molekulare Drehungsvermögen entweder unverändert oder es wird derart modificirt, dass das molekulare Drehvermögen der neuen Substanz ein einfaches Multiplum desjenigen der Muttersubstanz ist. 2. Isomere Körper besitzen molekulare Drehvermögen, die Multipla ein und derselben Zahl sind.

Der erste Satz lässt sich, im Fall dass wir Salze von drehenden Säuren betrachten, auch so fassen: Die Säure hat in allen Salzen ein gleiches spec. Drehungsvermögen, oder die moleknlare Drehung der Salze derselben Säure ist gleich. Beispiele für denselben geben folgende Resultate, die an der Weinsäure, der Camphersänre, der Podocarpinsäure und einigen anderen Suhstanzen erhalten wurden. Sonstige Regelmässigkeilen sind dabei gleich mit hesprochen.

Landolt (52) hat den ersten Satz an der Weinsäure, ihren Salzen und ihnen analogen Verbindungen geprüft. Er verglich die molekularen Drehungen einer 7·69 Grm. $H_2C_4H_4O_6$ in 100 Ccm. enthaltenden Lösung mit solchen der Salze, die eine äquivalente Menge enthielten. Dabei ergahen sich zwischen 19—22° folgende Werthe, die in der That den ohigen Satz bestätigen:

	M	$[\alpha]_D$	$[M]_D$	$\frac{[M]_D}{21·08}$
$H_2C_4H_4O_6$	150	14·05	21·08	1
$Li·H·C_4H_4O_6$	156	27·43	42·79	2·03
$NH_4·H·C_4H_4O_6$	167	25·65	42·84	2·03
$Na·H·C_4H_4O_6$	172	23·95	41·19	1·95
$K·H·C_4H_4O_6$	188·1	22·61	42·53	2·02
$LiLiC_4H_4O_6$	162	35·84	58·06	2·76
$NH_4NH_4C_4H_4O_6$	184	34·26	63·04	2·99
$NaNaC_4H_4O_6$	194	30·85	59·85	2·84
$K·K·C_4H_4O_6$	226·2	28·48	64·42	3·06
$NH_4NaC_4H_4O_6$	189	32·65	61·71	2·93
$NH_4KC_4H_4O_6$	205·1	31·11	63·81	3·03
$NaKC_4H_4O_6$	210·1	29·67	62·34	2·96
$MgC_4H_4O_6$	172	35·86	61·68	2·93
$AsO·H·C_4H_4O_6$	240	16·91	40·58	1·93
$As·O·K·C_4H_4O_6$	278·1	21·13	58·76	2·79
$K·C_2H_5C_4H_4O_6$	216·1	29·91	64·64	3·07
$Ba\frac{1}{2}C_2H_5·C_4H_4O_6$	245·5	25·68	63·04	2·99

Das Aethyltartrat gah das Verhältniss 1:2·5.

Es ergiebt sich hieraus: wenn in der Weinsäure 1 Atom H durch 1 Atom Metall ersetzt wird, so erhöht sich das Drehungsvermögen des ursprünglichen activen Moleküles von 1 auf 2 mit geringen aber bestimmten Abweichungen, die durch die Natur des Metalles bedingt sind. In den Tartraten mit 2 Atomen desselben Metalls hat sich das Drehungsvermögen des ursprünglichen Weinsäuremoleküls verdreifacht. Wir haben es aher nur mit einer Regelmässigkeit und mit keinem Gesetz zu thun, da die Abweichungen weit über die Beobachtungsfehler hinausgehen.

Hat man Tartrate mit zwei Metallen, so ist die molekulare Drehung derselben die mittlere der beiden einfachen.

Die hier beobachteten Regelmässigkeiten hahen sich aber bei anderen Verhindungen nicht wieder gezeigt.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die molekularen Drehvermögen der Malate (53). $[M] = [\alpha]_D·P/100$, wenn P das Molekulargewicht ist, zusammen, und zwar für $q = 0$, $q = 100$.

$q = 0.$

	Kalium		Natrium		Lithium		Ammonium	
	M	Diff.	M	Diff.	M	Diff.	M	Diff.
Aepfelsäure	+ 7·89		+ 7·89		+ 7·89		+ 7·89	
		— 8·97		+ 6·73		+ 4·11		—13·87
Hydromalat	— 1·08		+14·62		+12·00		— 5·98	
		+ 7·42		+12·44		+27·01		+ 0·40
Malat	+ 6·34		+27·06		+39·01		— 5·58	

$q = 100.$

	Kalium		Natrium		Lithium		Ammonium	
	M	Diff.	M	Diff.	M	Diff.	M	Diff.
Aepfelsäure	— 4·11		— 4·11		— 4·11		— 4·11	
		6·54		6·84		7·76		6·22
Hydromalat	—10·65		—10·95		—11·87		—10·33	
		4·70		6·57		6·69		4·67
Malat	—15·35		—17·52		—18·56		—15·00	

Während im ersten Fall gar keine Regelmässigkeiten auftreten, so sind im zweiten die Zahlen derselben Horizontalreihe nahezu gleich, und mit successiver Einführung von Metallatomen wächst die Molekulardrehung; doch wirkt entschieden nicht das erste und zweite Metallatom gleich stark vermehrend.

Zu beachten ist, dass die Drehung der Aepfelsäure und der Malate sich mit der Temperatur stark ändert und dass sie eine grosse Dispersion besitzen.

Regelmässigkeiten für das Drehungsvermögen ergeben sich auch bei den Salzen der Camphersäure (W. HARTMANN, Chem. Ber. 21, pag. 221, 1888; Beibl. 12, pag. 363). Berechnet man aus den Messungen an verdünnten Lösungen die Drehungen für $p = 0$ und $p = 10$, und daraus dann die der in den Salzen enthaltenen Säure, so findet man folgende Werthe:

$p = 10$	Li	Mg	NH_4	Ca	Na	K	Ba
Salz [α] . . .	20·29	19·75	18·05	17·69	17·54	15·03	12·71
Säure [α] . .	21·50	21·92	21·12	21·05	21·40	20·74	21·29
$p = 0$							
Salz [α] . . .	18·40	17·87	16·86	16·46	16·59	14·07	11·91
Säure [α] . .	19·51	19·83	19·72	19·81	20·24	19·41	19·94

Aehnliche Werthe fand LANDOLT (Opt. Drehvermögen, pag. 225).

Aus der Gleichheit der Drehung der Säure in den verschiedenen Salzen folgt, dass die molekulare Drehung aller Salze die gleiche ist.

Die verschiedenen Metalle, die in eine aktive Säure eintreten, beeinflussen die Rotationskraft derselben in gleicher Weise.

Aus Beobachtungen LANDOLT's an der Camphersäure in wässrigen Lösungen folgt für

$$p = 10: \ [\alpha]_D = 46{\cdot}41, \qquad p = 0: \ [\alpha]_D = 45{\cdot}92.$$

Demnach findet eine sehr bedeutende Erniedrigung des Drehvermögens der freien Säure statt, wenn in dieser zwei Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden, ohne dass indess ein einfaches multiples Verhältniss vorhanden zu sein scheint. Andere active Säuren, wie Aepfel-, Wein-, Asparagin- und Chinasäure drehen im freien Zustand schwächer als im gebundenen.

Die folgende Tabelle enthält noch eine Zusammenstellung der spec. Drehungsvermögen für die Podocarpin- und Chinasäure (A. C. OUDEMANS, Versl. en Med. Amsterdam (3) 3, pag. 408, 1875) bei Lösungen verschiedener Salze, die 3 Mol. ca. in Milligramm in 22 Cbcm. enthält.

Podocarpinsäure:

K + 134·3; Na + 133·3; NH_4 + 133·0; Mittel + 133·5

Chinasäure ($C_7H_{12}O_6$):

K — 48·8°; Na — 48·9; NH_4 — 47·9; Ba — 46·6; Sr — 48·7; Mg — 47·8; Zn — 51·0.

Mittel 48·5.

Digitized by Google

Die Werthe beim Zink sind etwas unsicher.

Hieraus folgt, dass in wässrigen Lösungen von geringer Concentration Podocarpinsäure und Chinasäure je in der Form verschiedener Salze nahe dasselbe Drehungsvermögen zeigen, oder dass das molekulare Drehungsvermögen der Podocarpate und Chinate unter gleichen Concentrationsverhältnissen nahe gleich gross ist.

Für die Salze der Cholalsäure fand HOPPE-SEYLER ein analoges Resultat (Journ. pr. Chem. (1) 89, pag. 257, 1863).

Substanz	$[\alpha]_D$ für das Salz	$[\alpha]_D$ für die Säure $C_{24}H_{40}O_5$
Kaliumcholalat, $C_{24}H_{39}KO_5$	+ 28·2°	+ 31·8°
Natriumchlolalat, $C_{24}H_{39}NaO_5$ . .	+ 27·4°	+ 28·6°

Vergleicht man die Salze drehender Basen mit einander, so fiodet man nach OUDEMANS Folgendes:

1. Das Drehungsvermögeo der einsäurigen Basen, wie es io den wässrigen Lösungen der neutralen Salze auftritt, ist dasselbe für alle Salze und unabhängig von dem chemischen Charakter der Säure.

2. Die zweisäurigen Basen bilden zwei Reihen von Salzen; in jeder dieser beiden Reihen treten sie mit einem nahezu constanten, besonderen Drehungsvermögen auf, das im allgemeinen grösser ist in den oeutralen Salzen als in den basischen.

Mit diesem Werth stimmt sehr nahe überein der Maximalwerth *c* des Drehvermögens, den man erhält, wenn man successive zu einer Base steigende Mengen einer Säure zusetzt. Dann steigt die Drehung erst bis zu eioem Maximum, nm hierauf in Folge seknndärer Umstände wieder abzunehmen.

Kaon mao daher das saure Salz nicht direkt darstellen und lösen, so kann man das eben erwähnte Maximum als sein specifisches Drehvermögen ansehen.

Genaue Untersuchungen über diese Erscheiouugen liegen von OUDEMANS und TYKOCINER vor. Wie so oft, zeigen auch hier die Salze sehr schwacher Säuren Abweichungen.

Von einsäurigen Basen sind untersncht Brucin, Strychnin, Morphin, Codein, Chinamin, Conchinamin, von zweisäurigen Apocinchooin, Hydrochlorapocinchonin, Chinin, Cinchonin, Chinidin, Cinchonidin.

Die auftretenden Abweichungen schiebt TYKOCINER auf die unter dem Einfluss der Lösungsmittel möglicher Weise stattfindenden Zersetzungen der Alkaloidsalze (54).

In der folgenden Tabelle sind einige Beispiele für die obigen Salze gegeben, *a* bezeichnet das Drehungsvermögen in deo Lösungen der basischen Salze, *b* das Drehungsvermögen in den Lösungen der neutralen Salze, *c* den Maximalwerth des Drehungsvermögens.

Apocinchonin				Chinamin	
Name der Sänre	*a*	*b*	*c*	Name der Säure	Maximum
HCl	+171·3°	+211·4°	+211·5°	Oxalsäure	+ 118·1°
HBr	—	213·0°	213·1°	Essigsäure	+ 118°
HJ	168·7°	—	—	Salpetersäure	+ 117·7°
NO_3H	175·5°	210·7°	212·7°	Chlorwasserstoffsäure .	+ 117·6°
Chlorsäure	—	215·4°	215·7°	Ameisensäure . . .	+ 117·5°
Ueberchlorsäure . . .	166·2°	213·0°	218·0°	Phosphorsäure . . .	+ 117·3°
Ameisensäure	—	199·9°	216·3°	Chlorsäure	+ 117·2°
Essigsäure	—	180·3°*)	205·7°	Schwefelsäure . . .	+ 116·8°
Schwefelsäure	164·0°	210·7°	212·9°		
Oxalsäure	—	192·4°	208·1°		
Phosphorsäure . . .	—	—	213·5°		
Citronensäure	—	—	206·1°		

*) 3 Mol.

Keine solche einfache Beziehungen zwischen den Drehungsvermögen zeigen die Salze des Nicotins, es ergiebt sich für ihr Drehungsvermögen (55) zwischen den Concentrationen c und c_1

$$[\alpha]_D = A + Bc + Cc, \quad [M]_D = \frac{AM}{100}.$$

Namen	c	c_1	A	B	$C \cdot 10^4$	$[M]_D$
Nicotin	—	—	116·55	—	—	−261·71
Nicotinchlorhydrat . . .	9·988	12·870	51·5	− 0·793	42	+102·23
Essigsaures Nicotin . . .	4·856	23·002	49·68	− 0·619	25	+110·29
Monoschwefelsaures Nicotin	9·946	69·445	19·77	− 0·059	0	+ 83·43

Für die Aether der Rechtsweinsäure finden R. Anschütz und A. Pictet folgende Werthe (M ist das molekulare Drehungsvermögen):

Namen	$[\alpha]_D$	M	Differenz
Dimethyläther	+ 1·83	+ 3·26	
			12·13
Diäthyläther	+ 7·47	+15·39	
			12·90
Dinormalpropyläther . .	+12·09	+28·29	

Die Differenzen sind gleich, so dass also dem Eintritt von je $2CH_2$ ein gleicher Zuwachs von M entspricht.

Für eine Reihe von Concentrationen und Temperaturen hat A. Pictet (57) die Drehungen von Weinsäure und Derivaten derselben bestimmt.

In der folgenden Tabelle sind die Werthe von $[\alpha]_D$ zusammengestellt.

	Weinsäure	Diacetyl-weinsäure	Dibenzoyl-weinsäure
Säure	— ?	−23·14	−117·68
Methyläther	+ 2·142	−14·29	− 88·78
Aethyläther	+ 7·659	+ 1·02	− 60·02
Propyläther	+12·442	+ 6·52	—
Isopropyläther	+14·886	—	—
Isobutyläther	(+19·874)	+10·29	− 41·95
Anhydrid	—	+62·04	+142·94

Hieraus ergiebt sich einmal, dass bei derselben Säure die Drehung um so kleiner nach links, resp. um so grösser nach rechts ist, ein je höheres Alkoholradical eintritt, während umgekehrt die Drehung nach rechts in eine nach links übergeht, wenn man von der Weinsäure zur Diacetyl- und dann zur Dibenzoylweinsäure fortschreitet.

Die Anhydride müssen als von anderer Constitution aus den Betrachtungen ausgeschlossen bleiben.

Durchgreifende numerische Beziehungen lassen sich bei dem grossen Einfluss der Concentration nicht erwarten.

Die mit dem Santonin (58) zusammenhängenden Verbindungen zeigen ein sehr grosses Drehvermögen und zwar sind die Anhydride mit Ausnahme des Santonins und des Santonids rechtsdrehend, während die Säuren selbst links drehen.

Das Krecke'sche Gesetz der multiplen Drehungen bei einer Substanz und deren Derivaten gilt bei ihnen nur in ganz vereinzelten Fällen.

Das Santonid und Parasantonid zeigen das grösste bisher bekannte molekulare Drehvermögen, + 744·6 und + 897·2.

Die Drehungsvermögen (59) der Allyl- und Propylderivate, der Santon- und Parasantonsäure unterscheiden sich nur sehr wenig von einander; das der ersteren ist ein wenig kleiner als das der letzteren.

Das Drehungsvermögen der Santon- und Parasantonsäure unterscheidet sich von dem der entsprechenden Aethyläther um eine constante Grösse.

Digitized by Google

Für die zusammengesetzten Aether bringt die Einführung von CH_2 eine constante Verminderung von $[\alpha]_D$ hervor.

Die Isomeren, die äthylsantonige Säure ($C_{14}H_{18}COOH \cdot OC_2H_5$) und das Aethylsantonit ($C_{14}H_{18}COOC_2H_5 \cdot OH$) zeigen gleiches $[\alpha]_D$, so dass also eine Aethylgruppe an Stelle des Wasserstoffs in OH oder in COOH dieselben Aenderungen von $[\alpha]_D$ hervorruft.

Zu beachten ist, dass santonige Säure und Santonin nach der Destillation bei hoher Temperatur (250 und 300°) dasselbe Drehungsvermögen wie vor derselben besitzen, während z. B. bei Weinsäure bei starker Erhitzung u. s. f. wesentliche Aenderungen eintreten; im ersten Fall ruft eben die Erwärmung keine chemischen Umwandlungen hervor, wohl aber im letzten.

Eigenthümlich ist folgende Beziehung, die C. SCHEIBLER (60) aufgefunden.

P ist der Prismenwinkel, $a:b:c$ die Achsenverhältnisse und die $[\alpha]_D$ das Drehungsvermögen.

	P	$a:b:c$	$[\alpha]_D$
Trehalose, $C_{12}H_{26}O_{13}$.	111° 31'	0·6814 : 1 : 0·4171	+199°
Arabinose, $C_{12}H_{24}O_{12}$.	111° 44'	0·6783 : 1 : 0·4436	+118°
Saccharin, $C_{12}H_{20}O_{10}$.	111° 16'	0·6815 : 1 : 0·7413	+ 96·8°

Mit einer Abnahme des Wassers in der chemischen Zusammensetzung ist also bei unverändertem Achsenverhältniss $a:b$ eine Zunahme der Achse c und eine Abnahme der optischen Drehkraft verbunden.

Das Drehungsvermögen sämmtlicher Körper hat TH. THOMSEN (61) unter einheitliche Gesichtspunkte zusammenzufassen gesucht, er meint, dass das Molekulardrehungsvermögen sich ausdrücken lasse durch:

$$[\alpha]_D \cdot \frac{M}{100} = n \cdot 3,\ 8 + n' \cdot 8 \cdot 4,$$

wo n und n' ganze Zahlen seien. Zu Grunde müsste man das Drehungsvermögen sehr verdünnter Lösungen legen. Dass die obige Gleichung keine allgemeinere Bedeutung haben kann, geht aus den Bemerkungen LANDOLT's hervor, nach denen das aus sehr verdünnten Lösungen in verschiedenen Lösungsmitteln berechnete molekulare Drehungsvermögen äusserst verschiedene Werthe für denselben Körper besitzt, während das aus concentrirten berechnete stets denselben ergiebt (s. oben). Weiter bemerkt LANDOLT, dass in der That bei passender Wahl von n und n' sich stets die beobachteten Drehungsvermögen ergeben müssen und dass selbst in den Fällen, wo $n = 0$ (Kohlenhydrate, Mannite und Alkaloide) oder $n' = 0$ (Amide), die dann vorkommenden Werthe n' und n äusserst verschiedene Verhältnisse zeigen.

Treten bei Zusatz von nicht drehenden Substanzen zu drehenden Veränderungen ein, indem sich drehende mit anderem Drehungsvermögen bilden, so kann man den Gang der Umsetzung aus der Drehung verfolgen. Dieses Hülfsmittel hat z. B. JELLET (62) benutzt, um die Theilung einer Säure zwischen zwei Basen zu ermitteln, TH. THOMSEN (63) um die Menge von Natriumzucker zu finden, die sich bei Zusatz von Natronlauge zu einer Rohrzuckerlösung bildet etc.

Man kann die Drehung der Polarisationsebene auch zu quantitativen Analysen anwenden. LANDOLT (Sitzungsber. d. Berl. Akad. 1887, pag. 957; Beibl. 12, pag. 204) hat dieselbe in ein System gebracht und gezeigt, wie man dieselbe anwenden kann bei: 1. Lösungen eines activen Körpers in einer inactiven Flüssigkeit, 2. Lösungen einer activen Substanz in zwei inactiven Flüssigkeiten, 3. Lösungen zweier activer Substanzen in einer inactiven Flüssigkeit, 4. Analyse nicht activer Flüssigkeiten. Hier wird so verfahren, dass zu denselben eine active Substanz gesetzt wird, die durch dieselben eine Veränderung erfährt, wie die Weinsäure durch die Borsäure.

Da die specifische Drehung eines Körpers unter gleichen Bedingungen eine Constante ist, so kann sie zur Charakteristik der Substanz dienen. Dabei müssen bei Mittheilung des Werthes (α) noch folgende Angaben beigefügt werden:

Digitized by Google

1. Der Lichtstrahl, auf den sich die Drehung bezieht. Das Zeichen desselben wird hinter die Klammer gesetzt.

2. Die Natur des Lösungsmittels (Wasser, Alkohol etc. Bei letzterem ist entweder der Procentgehalt oder das spec. Gew. mitzutheilen.)

3. Die Menge aktiver Substanz in 100 Gewichtstheilen Lösung (der Procentgehalt p) oder die Anzahl Gramme in 100 Cbcm. (die Concentration c).

4. Die Temperatur t, welche die Flüssigkeit bei der Bestimmung des Drehungswinkels besass. Bei der nämlichen Temperatur ist die Ermittelung des spec. Gew. der Lösung oder die Volumbestimmung im Messkölbchen vorzunehmen.

5. Die Drehungsrichtung (rechtsdrehend +, linksdrehend —).

Die Form, in welcher die specifischen Drehungen mitzutheilen sind, kann folgende sein, z. B.

Rohrzucker (Lösung in Wasser, $p = 16{\cdot}993$, $t = 20°$); $[\alpha]_D = +66{\cdot}49°$.

Laurineencampher (Lösung in Alkohol vom spec. Gew. 0·796 bei 20°, $p = 15{\cdot}092$, $t = 20°$)

$$[\alpha]_D = +43{\cdot}66°.$$

Santonin (Lösung in Alkohol von 97 Vol.%, $c = 2$, $t = 15°$) $[\alpha]_D = -174{\cdot}00°$.

Chininhydrat, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O$ (Lösung in Alkohol von 80 Vol.-%, $c = 1$, $t = 15°$, $[\alpha]_D = -144{\cdot}92°$.

Chininhydrat (Lösung in Alkohol von 80 Vol.-%, $c = 6$, $t = 15°$, $[\alpha]_D = -144{\cdot}92°$.

Chininhydrat (Lösung in einem Gemisch von 2 Volumtheilen Chloroform + 1 Volumtheil 97 Vol.-% Alkohol.

Alkohol $c = 5$, $t = 15°$, $[\alpha]_D = -140{\cdot}50°$. E. WIEDEMANN.

Lithium.*) Als im Jahre 1817 ARFVEDSON (1) mehrere Silicate aus den Eisengruben von Ultoe untersuchte, fand er zuerst im Petalit, dann auch im Triphan und Lepidolith eine alkalische Base, deren Molekulargewicht geringer als das der schon bekannten Alkalien Kali und Natron war. Die Analyse des

*) 1) ARFVEDSON, Afhandlingar Kemi etc. VI. Stockholm 1818; SCHWEIGGER's Journ. 22, pag. 93; 34, pag. 214; Ann. chim. phys. (2) 10, pag. 82. 2) VAUQUELIN, Ann. chim. phys. 7, pag. 284; SCHWEIGG. Journ. 21, pag. 397. 3) KIRCHHOFF u. BUNSEN, POGG. Ann. 113, pag. 337. 4) MILLER, Chem. News. 10, pag. 181; Ann. 123, pag. 659. 5) TRUCHOT, Compt. rend. 78, pag. 1022. 6) DIEULAFAIT, Ann. chim. phys. (5) 17, pag. 377. 7) FOCKE, Der Naturforscher 1872, pag. 307. 8) GRANDEAU, Ann. chim. phys. (3) 67, pag. 216. 9) BENCE JONES, Phil. Magaz. (4) 29, pag. 394. 10) SCHIPARELLI u. PERONI, Ber. 1880, pag. 1114. 11) LOCKYER, Compt. rend. 86, pag. 318. 12) H. MÜLLER, Journ. pr. Chem. 58, pag. 148; Ann. 85, pag. 251. 13) FUCHS, Journ. pr. Chem. 5, pag. 319. 14) TROOST, Ann. chim. phys. (3) 51, pag. 103; Jahresber. Chem. 1856, pag. 328; 1857, pag. 140; Compt rend. 54, pag. 366; Ann. 123, pag. 384. 15) v. HAUER, Journ. pr. Chem. 68, pag. 310. 16) SCHRÖTTER, Journ. pr. Chem. 93, pag. 275. 17) FILSINGER, Arch. Pharm. (3) 8, pag. 198; DINGL. polyt. Journ. 219, pag. 183; 222, pag. 271 u. 385. 18) GMELIN, GILB. Ann. 44, pag. 361; 73, pag. 399. 19) KRALOWANSKI, SCHWEIGG. Journ. 54, pag. 230 u. 346. 20) BRANDES, SCHWEIGG. Journ. 8, pag. 120. 21) BUNSEN u. MATTHIESSEN, Ann. 94, pag. 107. 22) TROOST, Compt. rend. 43, pag. 921. 23) HILLER, Neues Handwörterbuch der Chemie, Bd. 3, pag. 534. 24) REGNAULT, Ann. chim. phys. 63, pag. 11. 25) MATTHIESSEN, Ann. 94, pag. 10. 26) SEELY, Chem. News 23, pag. 169; Jahresber. Chem. 1871, pag. 239. 27) LOCKYER, Compt. rend. 89, pag. 514. 28) LECOQ DE BOISBAUDRAN, Spectres lumineux, pag. 55. 29) SCHÖNN, WIED. Ann. 10, pag. 143 (1880). 30) LIVEING u. DEWAR, Phil. Trans. (1883) 1, pag. 187. 31) BERZELIUS, Lehrbuch 3, pag. 1229. 32) TROOST, Ann. chim. phys. 51, pag. 108; Zeitschr. anal. Chem. 1, pag. 402. 33) STAS, Untersuchungen über die Atomgew., deutsch von ARONSTEIN, pag. 296. 34) THOMSEN, Thermochemische Unter-

Petalit hatte ihm bei der Berechnung stets einen Ueberschuss von 5% ergeben, unter der Voraussetzung, dass das in diesem Minerale enthaltene Alkali Natron sei. BERZELIUS schlug vor, der neuen Base den Namen Lithion (von λίθειος) zu geben, da er meinte, dieselbe gehöre, im Gegensatz zu den beiden anderen fixen Alkalien, ausschliesslich dem Mineralreich an. VAUQUELIN (2) konnte die Resultate ARFVEDSON's bei der Analyse des Petalits bestätigen. Später fand BERZELIUS Lithion und Natron im Rubellit, einem sibirischen Mineral. Seit dieser Zeit hat man Lithion in sehr vielen Mineralien und Mineralwässern angetroffen, besonders seitdem die Spectralanalyse die geringsten Spuren davon nachzuweisen gestattet.

Das Lithium ist ebenso wie das Kalium und Natrium in der Natur ausserordentlich verbreitet. Triphyllin, Tetraphyllin, Amblygonit sind Eisen- und Thonerdephosphate, welche bezw. 4, 5 und 7% Lithion enthalten. Manche Glimmer, die sogen. Lithionglimmer, besonders der Lepidolith, bestehen aus Thonerde-(Eisen-, Mangan-) silicaten und Alkalifluoriden mit 3—5% Lithion. Lepidolith kommt in einem mächtigen Lager zwischen Granit und Gneiss bei Roznau in Mähren vor. Viele Turmaline, Silicate und Borate von Thonerde (Eisen- Manganoxyd), Kalk (Magnesia) und Alkalien enthalten bis zu 5% Lithion. Der Spodumen oder Triphan ist ein Thonerde-Alkali-Silicat mit oft 9% Lithion. Noch in vielen anderen Mineralien und Felsarten hat man Lithion, in der Regel in Gemeinschaft mit den andern Alkalien, nachgewiesen.

suchungen 3, pag. 227. 35) BEKETOFF, Bull. soc. chim. 41, pag. 312. 36) MURETOW, Ber. 1872, pag. 331. 37) NAUDIN u. MONTHOLON, Compt. rend. 83, pag. 58. 38) KUNHEIM, Jahresber. Chem. 1861, pag. 149. 39) SCHRÖDER, POGG. Ann. 106, pag. 226. 40) KRAMERS, POGG. Ann. 99, pag. 443. 41) QUINCKE, Ann. 138, pag. 141. 42) HERRMANN, Ann. chim. phys. 15, pag. 480. 43) SIMON, Journ. pr. Chem. (2) 20, pag. 371. 44) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 66, pag. 79. 45) KLEIN, Ann. 128, pag. 239. 46) KREMERS, POGG. Ann. 103, pag. 65; Jahresber. Chem. 1858, pag. 40. 47) LIEBIG, Ann. 121, pag. 222. 48) BERZELIUS, Ann. 1, pag. 17. 49) FLÜCKIGER, Ann. 87, pag. 261. 50) STOLBA, Journ. pr. Chem. 91, pag. 456. 51) KRAUT, Ann. 214, pag. 354; 221, pag. 108; Ber. 1882, pag. 2734. 52) WÄCHTER, Journ. pr. Chem. 30, pag. 321. 53) SERULLAS, Ann. chim. phys. (3) 66, pag. 297. 54) WYROUBOFF, Bull. soc. minéral 6, pag. 62. 55) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 55, pag. 63. 56) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 66, pag. 83. 57) DITTE, Recherches sur l'acide jodique. Paris 1870, pag. 60. 58) IHRE, GMELIN's Anorganische Chemie (2) 1, pag. 251. 59) KREMERS, Ann. 99, pag. 47. 60) LANG, POGG. Ann. 118, pag. 285. 61) LANGLOIS, Ann. chim. phys. (3) 34, pag. 264; Ann. 83, pag. 161. 62) DANSON, Chem. Soc. Journ. 2, pag. 205; Jahresber. 1849, pag. 248. 63) RAMMELSBERG, Ann. 128, pag. 322. 64) HENSGEN, Ber. 1875, pag. 125. 65) C. SCHULTZ, POGG. Ann. 133, pag. 137. 66) LESCOEUR, Bull. soc. chim. 24, pag. 516. 67) SCHEIBLER, Journ. pr. Chem. 67, pag. 485. 68) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 128, pag. 311. 69) SCHABUS, Jahresber. 1854, pag. 323. 70) NILSON, Bull. soc. chim. 21, pag. 253. 71) PETTERSSON, Ber. 1876, pag. 1678. 72) RAMMELSBERG, Ber. 1872, pag. 494. 73) RAMMELSBERG, Berl. Akad. Ber. 1872, pag. 416. 74) SALZER, Ann. 124, pag. 28. 75) W. MAYER, Ann 98, pag. 193. 76) KRAUT, NAHNSEN u. CUNO, Ann. 182, pag. 165. 77) MERLING, Bull. soc. chim. 34, pag. 687. 78) FILSINGER, Arch. Pharm. (3) 8, pag. 198; DINGL. polyt. Journ. 219, pag. 183; 222, pag. 271 u. 385; Jahresber. Chem. 1876, pag. 225. 79) HAUTEFEUILLE u. MARGOTTET, Compt. rend. 93, pag. 686. 80) HAUTEFEUILLE, Compt. rend. 90, pag. 541. 81) HEUMANN, Ber. 1877, pag. 1345. 82) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 128, pag. 323. 83) WERNICKE, POGG. Ann. 159, pag. 576. 84) Graf SCHAFFGOTSCH, POGG. Ann. 106, pag. 294. 85) JENTSCH, POGG. Ann. 104, pag. 102. 86) RAMMELSBERG, POGG. Ann. 66, pag. 79. 87) GINTL, DINGL. polyt. Journ. 240, pag. 83. 88) MAYER, Ann. 122, pag. 348. 89) CHAMPION, PELLET u. GARNIER, Compt. rend. 76, pag. 707. 90) TRUCHOT, Compt. rend. 78, pag. 1022. 91) BALLMANN, Zeitschr. analyt. Chem. 1875, pag. 297; Jahresber. Chem. 1875, pag. 947.

Digitized by Google

In dem Mineralwasser von Karlsbad hat Berzelius im Jahre 1823 Lithion aufgefunden. Nach Kirchhoff und Bunsen (3) sind nur wenige Mineralwässer völlig frei von Lithion. Die Kurquelle in Baden-Baden enthält nach Bunsen 295·2 Milligrm. Chlorlithium im Liter, die warme Quelle von Wheal Clifford bei Redruth in Cornwall 372 Milligrm. Chlorid nach Miller (4); Bunsen und Kirchhoff haben Lithion in beträchtlichen Mengen aus den Mutterlaugen der Salzwässer von Dürckheim (11·09 Thle. Chlorid auf 1000 Thle. Mutterlauge), von Kissingen (12·85 pro Mill.), von Kreuznach (14·93 pro Mille.) dargestellt.

Nach Truchot (5) enthalten die meisten Mineralwässer der Auvergne Lithion, und der Erdboden der Limagne ist so reich daran, dass einige Centigrm. desselben, mit Salzsäure befeuchtet, die charakteristische Lithiumreaction im Spectroskop ergeben. Dieulafait (6) hat Lithion in vielen Gesteinen und im Meerwasser nachgewiesen.

Auch in vielen Pflanzenaschen, in russischen Potaschen u. s. w. ist besonders durch Bunsen und Kirchhoff Lithion nachgewiesen worden.

Dasselbe kommt in den Pflanzen, besonders in den Blättern vor, seltener in den Blüthen und dem Stamm. Indessen hat man eine merkwürdige Verschiedenheit in der Absorptionsfähigkeit der Pflanzen für Lithiumverbindungen festgestellt. Einige sammeln Lithionsalze selbst in einem lithionarmen Boden in ihrem Organismus an; andere nehmen aus einem lithionreichen Boden keine Spur auf, auf noch andere, wie Buchweizen und Sommerroggen, üben Lithionsalze eine giftige Wirkung aus.

Man hat Lithion in den verschiedenen Arten von *Thalictrum europaeum*, in *Carduus*, *Cirsium*, *Salvia*, in *Lathyrus tuberosus*, in fast allen Arten Tabak nachgewiesen. Zuckerrohr, Cacao, Kaffee, Thee, Zuckerrüben enthalten dagegen niemals Lithion [Focke (7), Grandeau (8)].

Auch im Thierreich hat man Lithion gefunden. Bunsen und Kirchhoff wiesen es mit Hilfe der Spectralanalyse in der Milch und im Blut von Rindvieh nach, welches in der Pfalz aufgefüttert war. Bence Jones (9) hat es in verschiedenen Organen des Menschen und des Meerschweinchens angetroffen, Schiaparelli und Peroni (10) im normalen menschlichen Harn.

Nach Lockyer findet sich Lithium auch in der Photosphäre der Sonne.

Darstellung. Die Gewinnung des Lithions aus den verschiedenen lithionhaltigen Mineralien ist nach der Natur der letzteren eine verschiedene. Immer aber sucht man eine Lösung herzustellen, welche nur die Alkalien enthält, und benutzt dann zur Scheidung des Lithiums von den übrigen Alkalimetallen die geringere Löslichkeit des Lithiumcarbonats gegenüber der der anderen Alkalicarbonate.

Triphyllin wird nach Hugo Mueller (12) in gröblich gepulvertem Zustand mit conc. Salzsäure behandelt, der man zur Oxydation des Eisens etwas Salpetersäure zugesetzt hat. Die filtrirte Lösung wird zur Trockne verdampft und bis zur Verjagung der Säure erhitzt. Die trockne gepulverte Masse wird mit heissem Wasser ausgelaugt. Das Eisen bleibt als phosphorsaures Eisenoxyd zurück, die Chlorüre der Alkalien, der alkalischen Erden, des Magnesiums und Mangans gehen in Lösung. Man setzt der letzteren Kalihydrat im Ueberschuss zu und kocht bei Luftabschluss. Dann filtrirt man vom ausgeschiedenen Manganoxyd, fällt mit kohlensauren Ammoniak und filtrirt wiederum. Die Lösung wird dann zur Trockne verdampft, die Ammoniaksalze werden verflüchtigt, und der Rückstand wird geschmolzen. Derselbe wird mit einem Gemisch gleicher Theile absoluten Alkohols und Aethers behandelt, welches nur das Chlorlithium löst.

Später empfiehlt B. Müller, der sauren Lösung vor dem Eindampfen Eisenchlorid zuzusetzen und das Mangan durch Schwefelbarium auszufällen. Ueberschüssiger Baryt muss dann

genau durch Schwefelsäure ausgefällt werden. FUCHS (13) fällt das Eisenphosphat durch Ammoniak, dann das Mangan durch Schwefelammonium. Die Ammoniaksalze werden dann nachher durch Erhitzen verflüchtigt.

Lepidolith, das am häufigsten verwendbare Material, wird nach ARFVEDSON und BERZELIUS sehr fein pulverisirt. Das Pulver wird einem Schlämmprocess unterworfen, und die feinsten Theile werden nach dem Trocknen mit dem doppelten Gewicht Aetzkalk gemischt und auf Rothglut erhitzt. Die erkaltete Masse, in welcher nun die Kieselsäure an Kalk gebunden ist, wird mit Salzsäure erschöpft. Nach dem Fällen des Kalks mit Schwefelsäure wird die Lösung zur Trockne verdampft und alle Säure verjagt. Der Rückstand wird in Wasser gelöst, welches Lithium- und Ammoniumsulfat, sowie etwas Calciumsulfat auflöst. Man digerirt die Lösung zur Abscheidung von Thonerde mit kohlensaurem Kalk und fällt den Kalk durch oxalsaures Ammoniak aus. Die Lösung wird filtrirt, verdampft und der Rückstand geglüht. Das schwefelsaure Lithium wird in Wasser gelöst und die Lösung mit essigsaurem Barium gefällt; man filtrirt dann und glüht das essigsaure Lithion, löst das entstandene Lithiumcarbonat und causticirt mit Aetzkalk.

ARFVEDSON giebt ferner an, den Lepidolith mit 4 Thln. kohlensaurem oder salpetersaurem Barium zu schmelzen und dann die Masse mit Salzsäure zu extrahiren.

REGNAULT empfiehlt in seinem Lehrbuch, ein Gemisch von 1 Thl. Lepidolith und 2 Thln. Aetzkalk stark zu glühen. Die erkaltete und zerkleinerte Masse wird dann mit siedendem Wasser unter Zusatz von $\frac{1}{2}$ Thl. Aetzkalk ausgelaugt. Die Lösung enthält Kalk, Thonerde, Kali, Natron und Lithion. Dieselbe wird mit Salzsäure übersättigt und his zur Ausscheidnng des Chlorkaliums eingedampft. Aus der Mutterlauge werden Kalk und Thonerde durch kohlensaures Ammoniak gefällt, und das Filtrat wird eingedampft, worauf man aus dem Rückstand das Chlorlithium mittelst Alkohols auflösen kann. Man kann auch durch Zusatz von Schwefelsäure zu der Lösung der geglühten Masse die Sulfate herstellen, dann zur Trockne verdampfen, den Rückstand mit Wasser aufnehmen, aus der Lösung die Thonerde durch kohlensauren Kalk, den Kalk durch oxalsaures Ammoniak entfernen, filtriren, verdampfen und glühen. Die Alkalisulfate werden mit essigsaurem Barium umgesetzt, die Acetate durch Glühen in Carbonate umgewandelt. Aus der Lösung derselben scheidet sich zuerst das kohlensaure Lithium ab.

TROOST (14) empfiehlt, ein Gemisch von 10 Thln. Lepidolithpulver, 10 Thln. Bariumcarbonat, 5 Thln. Bariumsulfat und 3 Thln. Kaliumsulfat in einem guten Windofen stark zu erhitzen. Die Masse schmilzt und erfährt eine Art Saigerung. Im unteren Theile des Tiegels befindet sich ein schwer schmelzbares, thonerdereiches Glas, darüber eine leichtflüssige Schmelze der Sulfate des Bariums, Kaliums, Natriums und Lithiums. Man kann diese abgiessen, wenn das Thonerdeglas zu erstarren beginnt, oder dieselbe nach dem Erstarren und Zerschlagen des Tiegels, da sie dem Thonerdeglase nicht anhaftet, leicht gewinnen. Die Masse wird zerkleinert und mit siedendem Wasser ausgelaugt. Die Lösung der Alkalisulfate wird wie oben behandelt.

Nach v. HAUER (15) mischt man einen Thl. gepulverten Lepidolith mit 1 Thl. Gips und glüht die Masse 2 Stunden lang ohne zu schmelzen. Die gesinterte Masse wird mit heissem Wasser ausgelaugt und die Lauge so stark eingedampft, dass Gips und kohlensaures Kalium auskrystallisiren. Man setzt der Lösung darauf ein Gemisch von Ammoniak, Schwefelammonium und oxalsaurem Ammonium zu, wodurch alle Basen mit Ausnahme der Alkalien gefällt werden. Nach der Filtration kann man in der Wärme durch kohlensaures Ammoniak Lithiumcarbonat ausfällen.

Von vielen anderen Verfahren sei noch das von SCHRÖTTER (16) angegebene hervorgehoben. Derselbe schmilzt den Lepidolith und giesst dis Schmelze in kaltes Wasser. Die gepulverte Masse wird dann mit 2 Thn. Salzsäure von 1·10 Vol. Gew. in der Wärme behandelt. Man filtrirt von ausgeschiedener Kieselsäure, oxydirt das Eisen durch Zusatz von etwas Salpetersäure und fällt nun mittelst kohlensauren Natriums Eisenoxyd, Thonerde, Manganoxyd, Magnesia, Kalk aus. Die Lösung muss ziemlich verdünnt sein, damit sich kein kohlensaures Lithium ausscheidet. Man dampft dieselbe ein, wobei sich zunächst noch kleine Mengen von Mangan- und Magnesiumcarbonat ausscheiden. Man säuert mit Salzsäure an und setzt Platinchlorid zu, um die Platindoppelverbindungen des Kaliums, Rubidiums, Caesiums und Thalliums auszufällen. Dies kann event. auch unterbleiben. Nachdem aus der Lösung das Platin durch Schwefelwasserstoff ent-

Digitized by Google

fernt ist, engt man dieselbe ein und fällt mittelst Soda das Lithium als Carbonat. Das Verfahren ist mehr für die Gewinnung des Lithions im kleinen als im grossen Maasstabe geeignet.

Filsinger (17) empfiehlt zur fabrikmässigen Darstellung eine von Joss angegebene Methode. Nach derselben wird der feingepulverte Lepidolith mit conc. Schwefelsäure und etwas Salpetersäure zu einem dicken Brei angerührt. Nachdem die Digestion an einem warmen Orte einige Zeit angedauert hat, wird die Masse calcinirt und dann mit Wasser ausgelaugt. Die Lauge wird mit soviel Kaliumsulfat versetzt, dass das vorhandene Thonerdesulfat damit Alaun bilden kann, welcher beim Eindampfen auskrystallisirt. Durch Zusatz von Chlorbarium zu der Lösung werden die Sulfate in Chloride umgewandelt. Nach dem Eindampfen zur Trockne werden mittelst absoluten Alkohols Chlorlithium und Chlorcalcium ausgelaugt. Man verjagt den Alkohol aus der Lösung, fällt den Kalk mit oxalsaurem Ammoniak aus, concentrirt die Chlorlithiumlösung und fällt das Carbonat mittelst kohlensauren Ammoniaks aus.

Das kohlensaure Lithium des Handels ist selten ganz rein und muss unter Benutzung einer der angegebenen Methoden von Magnesia, Kalk, den übrigen Alkalien und Chloriden befreit werden.

Darstellung des Metalls.

Als Arfvedson die grosse Aehnlichkeit der Lithiumsalze mit denen der Alkalien erkannt hatte, versuchte er natürlich auch, das Metall Lithium auf dem Wege zu isoliren, den Davy zehn Jahre früher zur Darstellung der Alkalimetalle angegeben hatte. Aber die von ihm angewendete elektrische Batterie war nicht von genügender Stärke, um die Reduction des Lithiums zu bewirken. Auch ein Versuch Gmelin's (18) scheiterte an demselben Umstande. Kralowanski (19) versuchte, das Lithion durch Kohle, durch Eisen und durch Kalium zu reduciren, aber auch ohne Erfolg.

Später gelang es Brandes (20), unter Anwendung einer kräftigen Batterie, das Metall in kleinen Kügelchen darzustellen. Auch Davy erhielt dasselbe Resultat. Die bis dahin gewonnenen Mengen des Metalls waren aber zu gering, um seine Eigenschaften festzustellen.

Im Jahre 1855 wurde es in grösseren Mengen von Bunsen und Matthiessen (21) durch elektrolytische Zersetzung des Chlorids dargestellt. Nach diesem Verfahren wird das Chlorid in einem dickwandigen Porcellantiegel geschmolzen, und in die geschmolzene Masse wird der Strom von 4—6 Bunsen-Elementen geleitet. Der positive Pol ist ein aus Retortengraphit geschnittener Cylinder, der negative ein Eisendraht von der Dicke einer Stricknadel. An diesen setzt sich das Metall in erbsengrossen Kügelchen an, die man mit einem eisernen Löffel abnimmt und schliesslich aus dem Löffelchen unter Petroleumäther ablöst. Während der kurzen Berührung mit Luft entzündet sich der Metallregulus nicht, da er durch eine dünne Schicht Chlorlithium geschützt ist.

Nach Troost (22) ist es zweckmässig, den positiven Pol mit einem Cylinder zu umgeben, um Verluste an Chlorlithium zu vermeiden, welches sonst leicht während der Zersetzung durch die sich entwickelnden Chlorgasblasen in kleinen Tröpfchen herausgeschleudert wird.

Hiller (23) führt den Eisendrraht duch eine gewöhnliche Thonpfeife, so dass deren breite Mündung mit dem Ende des Eisendrahtes in das geschmolzene Chlorid taucht. Das andere Ende der Thonpfeife ist durch Glasrohr, Kork und Kautschukschlauch mit einem Wasserstoffgasentwicklungsapparat verbunden. Man entfernt nun die Luft aus der Pfeife durch Einleiten von reinem und trocknem Wasserstoffgas und taucht sie in die geschmolzene Masse. Das reducirte Metall kann dann nicht verbrennen. Nach Beendigung des Versuchs zerschlägt man die Pfeife und sammelt das Metall unter Petroleumäther. Zweckmässig erhält der Pfeifenkopf eine Graphitauskleidung, damit das Metall kein Silicium aus der Thonwandung aufnehmen kann.

Eigenschaften. Das Lithium ist silberweiss, bei gewöhnlicher Temperatur fest und leicht schneidbar. Es ist indess merklich härter als Kalium und Natrium, wird aber von Blei, Calcium und Strontium geritzt. Es lässt sich zu Draht ausziehen, der geringere Zähigkeit als Bleidraht besitzt. Einzelne Stücke des Metalls lassen sich bei gewöhnlicher Temperatur zusammenschweissen. Sein Volumgewicht beträgt nach Bunsen und Matthiessen 0·5936; es ist der leichteste aller bekannten

festen Körper und schwimmt auf Steinöl. Es schmilzt bei 180°. Bei dieser Temperatur wird es von trocknem Sauerstoff noch nicht angegriffen. Bei etwa 200° entzündet es sich an der Luft und brennt mit weisser, ausserordentlich glänzender Flamme. TROOST hat es bei lebhafter Rothgluth im Wasserstoffstrome verflüchtigt, die specifische Wärme des Lithiums ist zwischen 27 und 100° gleich 0·9408 [REGNAULT (24)], die Atomwärme 6·59. Seine elektrische Leitungsfähigkeit bei 20° ist 19, wenn die des Silbers zu 100 gesetzt wird; es ist das am wenigsten gut leitende Alkalimetall.

Das Lithium zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, ohne zu schmelzen und ohne sich zu entzünden. Von conc. Salpetersäure wird es so heftig oxydirt, dass Flammenerscheinung auftritt. Nach MATTHIESSEN (25) wird conc. Schwefelsäure von dem Metall langsam, verdünnte Schwefelsäure und Salzsäure unter stürmischer Gasentwicklung angegriffen. Das Lithiummetall corrodirt noch unterhalb seiner Schmelztemperatur Kieselsäure, Glas und Porcellan, auch Eisen, Silber, Gold und Platin werden davon angegriffen. Schwefel, sowie Phosphor vereinigen sich mit dem Lithium bei Temperaturen unter dessen Schmelzpunkt. Im Chlorgas, Brom-, Jod-, Schwefeldampf verbrennt es mit starkem Glanz; ebenso in trockner Kohlensäure und in Schwefelwasserstoffgas.

Nach SEELIG (26) löst sich das Lithium, ebenso wie das Natrium in verflüssigtem Ammoniak, wobei anfangs eine rothe, dann eine blaue Färbung auftritt.

LOCKYER (27) will beobachtet haben, dass das im Vacuum destillirte Lithium sein 100faches Volumen Wasserstoffgas entwickelt.

Das Lithium färbt die nichtleuchtende Flamme roth. Das Spectrum der Lithiumflamme zeigt eine sehr glänzende, rothe Linie Liα, deren Wellenlänge nach der Tafel von Thalen 670·52 Milliontel Millim. ist, ferner eine schwächere im Orange von 610·2 und eine noch schwächere im Blau von 460·27 Millim. Wellenlänge. Noch zwei schwache blaue Linien treten auf, wenn der elektrische Funke eines Inductionsapparates an der Oberfläche einer Chlorlithiumlösung oder über geschmolzenem Lithiumcarbonat überschlägt [LECOQ DE BOISBAUDRAN (28), SCHÖNN (29), LIVEING und DEWAR (30)]. Wenn man mit mässig concentrirten Lösungen und der Flamme eines Bunsenbrenners operirt, so ist die rothe Linie Liα die weitaus sichtbarste und charakteristischste. Nach BUNSEN genügen 0·000009 Milligrm. Chlorlithium, um die Spectrallinie zum Vorschein zu bringen (vergl. pag. 524).

Das Atomgewicht des Lithiums war 1817 von ARFVEDSON durch Bestimmung des Chlors im Chlorlithium zu 10·10 gefunden worden. Das Salz war nicht genügend gereinigt, enthielt etwas Kalium- und Natriumchlorid; schon geringe Mengen der letzteren bedingen aber eine erheblich höhere Atomgewichtszahl. BERZELIUS (31) bestimmte (1829) aus dem Sauerstoffgehalt des Lithiumoxyds die Zahl 6·490, durch Fällen von Lithiumsulfat mit Chlorbarium 6·615. Von den übrigen zahlreichen Atomgewichtsbestimmungen seien noch die von TROOST (32) (1857), welcher durch Analyse des Chlorids die Zahl 6·949, durch Zersetzung des Carbonats 6·991, durch Ueberführung des Carbonats in Sulfat 7·105 erhielt, ferner die mit grosser Genauigkeit angeführten von STAS (33) erwähnt, welcher (1865) durch die Analysen des Chlorids 7·009, durch Ueberführung des Chlorids in Nitrat 7·013 bestimmte. Die wahrscheinlichste Zahl ist nach L. MEYER und SEUBERT: 7·01. In seinen Verbindungen zeigt das Lithium grosse Aehnlichkeit mit Kalium und Natrium und ist wie diese einwerthig.

Digitized by Google

Oxyde, Sulfide und Halogenverbindungen.

Lithiumoxyd, Lithion, Li_2O. Das Oxyd entsteht unter Flammenerscheinung, wenn Lithium in einem Strome von trocknem Sauerstoffgas auf 200° erhitzt wird. Man bringt das Metall in einen kleinen Nachen aus Eisen; man darf aber nur geringe Mengen anwenden, da sonst in Folge der starken Wärmeentwicklung auch das Eisen verbrennen würde. Nach dem Erkalten im Sauerstoffstrome ist das Lithion gelblich gefärbt, weil etwas Lithiumsuperoxyd entstanden ist. Durch Erhitzen an der Luft wird dies zerstört, und das Oxyd wird weiss.

Lithion kann ferner durch Zersetzen des Lithiumcarbonats mit Kohle im Platintiegel dargestellt werden. Man kann auch das Lithiumnitrat durch Erhitzen auf Rothgluth zu Oxyd zersetzen. Zusatz von Kupferspänen erleichtert die Zersetzung (H. Müller).

Das Lithiumoxyd ist weiss, von krystallinischem Bruch. Es greift Platingefässe selbst in sehr hoher Temperatur nicht an. Wenn eine Corrosion des Platins sich zeigt, so ist das die Folge der Gegenwart von Rubidium- oder Cäsiumoxyd. Chlor, Schwefel, Phorphor vereinigen sich mit Lithion. Durch Kohle und Eisen wird es nicht zersetzt. Im Sauerstoffstrom erhitzt, verwandelt es sich oberflächlich in Superoxyd. Die Bildungswärme des Lithions in wässriger Lösung ist nach Thomsen (34) (Li_2, O, aq) = 166520 cal.

Lithiumhydroxyd, LiOH. Lithiumoxyd löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung. Nach Beketoff (35) beträgt die Lösungswärme 13000 cal. Die stark alkalisch reagirende Lösung hinterlässt beim Verdampfen in einer Silberschale eine weisse krystallinische Masse, die ohne Zersetzung schmilzt und an der Luft zerfliesslich ist, allerdings in geringerem Grade als Kalium- und Natriumhydroxyd. Das Lithiumhydroxyd ist in kaltem und warmem Wasser gleich löslich, unlöslich in einem Gemisch von Alkohol und Aether.

Das Hydrat aus dem Carbonat durch Kaustificiren mittelst Aetzkalk zu bereiten, ist wegen der geringen Löslichkeit des Lithiumcarbonats nicht vortheilhaft; besser ist es, eine Lösung von Lithiumsulfat mit der äquivalenten Menge Baryt zu fällen.

Gmelin hat durch Verdampfen einer Lösung von Lithiumhydroxyd im luftleeren Raum dasselbe in Form von kleinen Krystallkörnern erhalten. Nach Muretow (36) haben dieselben die Zusammensetzung $LiOH + H_2O$.

Die Bildungswärme (Li, O, H, aq) ist nach Thomsen 117440 cal.

Lithiumsuperoxyd bildet sich beim Erhitzen des Lithiumoxyds oder Carbonats an der Luft oder im Sauerstoffgas, indem die Masse sich gelb färbt. Fast bei derselben Temperatur dissociirt es sich aber wieder.

Lithiumsulfid, Einfach-Schwefellithium, Li_2S. Schwefel vereinigt sich direkt mit Lithium bei wenig erhöhter Temperatur. Das Produkt ist löslich in Wasser, die Lösung ist aber, da auch Polysulfide entstanden sind, gelb gefärbt. Rein erhält man nach Berzelius das Monosulfid durch Reduction von Lithiumsulfat mit der äquivalenten Menge Kohle bei starker Rothglut. Ein Ueberschuss von Kohle macht die Masse pyrophorisch. In Wasser, sowie in Alkohol ist das Sulfid löslicher als das Hydroxyd. Nach Naudin und Montholon (37) wird in Wasser suspendirtes Lithiumcarbonat durch langdauernde Einwirkung von Schwefelwasserstoff in Sulfid umgewandelt.

Die Bildungswärme des Sulfids in gelöstem Zustande beträgt nach Thomson 115260 cal.

Lithiumsulfhydrat, LiSH, entsteht auf trocknem Wege, wenn Schwefelwasserstoffgas über glühendes Lithiumcarbonat geleitet wird. Die Masse schmilzt, indem sie sich braun färbt; nach dem Erkalten ist sie hellgelb. Durch Sättigen einer Lösung des Monosulfids mit Schwefel-

wasserstoff und Eindampfen der Lösung, schliesslich im Vacuum über geschmolzenem Kalihydrat, erhält man nach BERZELIUS eine helle gelbe, hygroskopische, in Wasser und in Alkohol lösliche Masse. Aus der wässrigen Lösung scheiden sich an der Luft lange Prismen von gewässertem Lithiumbisulfid aus.

Die Bildungswärme (Li, S, H, aq) ist nach THOMSEN 66120 cal.

Lithiumpolysulfide, oder vielmehr Schwefellebern, entstehen durch Schmelzen von Lithiumhydroxyd mit Schwefel (VAUQUELIN). Dieselben gleichen völlig den entsprechenden Kaliumverbindungen (s. Bd. 5, pag. 420).

Lithiumphosphid. Phosphor vereinigt sich mit Lithium zu einem braunen Körper, der mit Wasser selbst entzündlichen Phosphorwasserstoff entwickelt (TROOST).

Lithiumchlorid, LiCl, wird bei Verarbeitung der Lithionmineralien erhalten und entsteht leicht durch Zersetzung des Lithiumsulfats mit Chlorbarium oder durch Lösen des Carbonats in Salzsäure.

Das wasserfreie Lithiumchlorid krystallisirt aus seiner wässrigen Lösung in regelmässigen Oktaëdern, die den salzigen Geschmack des Kochsalzes zeigen. Es ist zerfliesslicher als Chlorcalcium, schmilzt bei dunkler Rothgluth zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die bei längerem Erhitzen an der Luft etwas Chlor abgiebt und alkalisch wird. Auch beim Abdampfen einer Lösung tritt diese Zersetzung in geringem Maasse ein. Beim Glühen des Chlorids in Wasserdampf, besonders wenn etwas Kieselsäure zugesetzt worden ist, wird die Umwandlung unter Chlorwasserstoffentwicklung vollständig [KUNHEIM (38)]. Sie wird aber gänzlich verhindert, wenn das Chlorlithium mit Salmiak vermischt wird. Bei Weissgluth verflüchtigt sich das Lithiumchlorid. Nach ROSE ist es leichter flüchtig als Chlornatrium, schwieriger als Chlorkalium. Es ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether.

Mit Platinchlorid bildet das Chlorlithium ein in Wasser, Alkohol und Aether-Alkohol lösliches orangerothes Doppelsalz, $PtCl_4 \cdot 2LiCl + 6H_2O$.

100 Thle. Wasser lösen

bei	0°	20°	65°	80°	96°	140°	160°
	63·7	80·7	104·2	115	129	139	145 Thle. LiCl.

Die gesättigte Lösung siedet bei 171°.

Das Vol.-Gew. beträgt 2·074 bei 3·90 [SCHRÖDER (39)]; 1·998 bei 17·5° [KREMERS (40)]; 1·998 bei 0° und 1·515 beim Schmelzpunkt [QUINCKE (41)].

REGNAULT hat die specifische Wärme zu 0·282 ermittelt.

Die Bildungswärme (Li, Cl) ist nach THOMSON 93810 cal., die Lösungswärme 8400 cal.

Gewässertes Lithiumchlorid, $LiCl + 2H_2O$. Wenn eine Chlorlithiumlösung bei Temperaturen unterhalb 10° verdampft, so scheiden sich nicht wasserfreie Oktaëder, sondern quadratische Prismen von der angegebenen Zusammensetzung aus [HERRMANN (42), TROOST]. Bei der Berührung mit Filtrirpapier werden die Krystalle undurchsichtig und zerfallen in ein krystallinisches Pulver. Beim Erwärmen schmilzt das Salz zunächst in seinem Krystallisationswasser, wird fest und schmilzt dann wieder als wasserfreies Salz bei Rothgluth.

Nach SIMON (43) entstehen Verbindungen des Chlorlithiums mit Aethyl- und Methyl-Alkohol durch Verdunsten der alkoholischen Lösung in Form krystallinischer Schuppen, die durch Wasser zersetzt werden und die Zusammensetzung $LiCl + 2C_2H_6O$ und $LiCl + 1\frac{1}{2}CH_4O$ haben.

RAMMELSBERG (44) hat ein wasserhaltiges Lithiumchlorid, $LiCl + H_2O$, durch Verdunsten einer Lösung des Chlorids in wasserhaltigem Weingeist erhalten.

Digitized by Google

Lithiumbromid, LiBr. Die durch Lösen von Lithiumcarbonat in Bromwasserstoffsäure erhaltene Lösung giebt beim Verdampfen eine undeutlich krystallinische Masse, die höchst zerfliesslich ist. KLEIN (45) empfiehlt, eine Bromcalciumlösung genau mit Lithiumcarbonat zu zersetzen.

100 Thle. Wasser lösen nach KREMERS (46):

bei	0°	34°	59°	82°	103°	
	143	196	222	244	270	Thle. LiBr.

Lithiumjodid, LiJ, wird wie das Bromid dargestellt; oder man sättigt Jodwasserstoffsäure, die etwas Phosphorsäure enthält, mit Lithiumcarbonat. Der Niederschlag von Lithiumphosphat wird durch Erwärmen mit Jodbarium und einer Spur Schwefelsäure in Jodlithium umgewandelt. Ueberschüssiges Jodbarium wird durch entsprechenden Zusatz von Lithiumcarbonat entfernt [LIEBIG (47)]. Oder man neutralisirt die Hälfte einer Jodwasserstofflösung, die etwas Phosphorsäure enthält, mit Baryt oder Kalk, setzt die andere Hälfte hinzu und neutralisirt mit Lithiumcarbonat. Der zugesetzte Baryt genügt, um alle Phosphorsäure auszufällen (LIEBIG).

Die Lösungen liefern beim Verdampfen kleine, zerfliessliche Krystalle. Eine durch etwas Jod verursachte gelbliche Färbung verschwindet, wenn man dieselben rasch zwischen Fliesspapier trocknet.

100 Thle. Wasser lösen:

bei 0°	19°	40°	59°	75°	80°	99°	120°	
151	164	179	200	263	435	476	588	Thle. LiJ.

Lithiumfluorid, LiFl, die Lösung von Lithiumcarbonat in Fluorwasserstoffsäure giebt nach BERZELIUS (48) kleine, krystallinische Blättchen oder kleine, undurchsichtige Körner, die in Wasser wenig löslich sind und bei Rothgluth schmelzen.

Das Fluorid löst sich in überschüssiger Fluorwasserstoffsäure. Aus der Lösung scheiden sich kleine Krystalle aus, welche das saure Salz, LiFl·HFl, darstellen und in Wasser etwas leichter löslich sind als das vorige Salz. Beim Erhitzen verwandelt es sich in das neutrale Fluorid.

Ein Lithium-Antimonfluorid, 2LiFl, $SbFl_3$, ist von FLÜCKIGER (49) als schlecht krystallisirende, in 20 Thln. Wasser lösliche Verbindung beschrieben.

Borfluorlithium wird durch Doppelzersetzung aus Borfluorbarium und Lithiumsulfat erhalten. Aus der bei 40° langsam verdampfenden Lösung scheiden sich grosse, zerfliessliche Prismen aus, die an der Luft allmählich flüssig werden und sich dann in kleine, rhomboëdrische Prismen verwandeln, die in Wasser schwer löslich sind (BERZELIUS). Dies Salz ist nicht genau untersucht worden.

Kieselfluorlithium, $Li_2SiFl_6 + 2H_2O$, wird von BERZELIUS als wenig lösliches Salz beschrieben. STOLBA (50) hat den Körper durch Zersetzen von essigsaurem oder kohlensaurem Lithium mit Kieselfluorwasserstoffsäure dargestellt; die Lösung wird eingedampft, der Rückstand mit Wasser behandelt, aus der filtrirten Lösung scheiden sich dann durchsichtige, monokline Krystalle aus, die in 1·9 Thln. Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, ferner in Alkohol löslich sind, in Aether sich nicht lösen. Ihr Vol. Gew. ist 2·33. Bei 100° werden sie wasserfrei, schmelzen in höherer Temperatur unter Entwicklung von Fluorsilicium.

Sauerstoffhaltige Salze und Sulfosalze.

Lithiumhypochlorit, unterchlorigsaures Lithium. Lithiumhydroxyd nimmt nach KRAUT (51) nur langsam Chlor auf und bildet damit einen dem Chlorkalk ähnlichen Körper, welcher durch Kohlensäure unter Entwickelung von Chlor zersetzt wird.

Lithiumchlorat, $LiClO_3 + \frac{1}{2}H_2O$, wurde von WÄCHTER (52) durch doppelte Zersetzung von Bariumchlorat und Lithiumsulfat oder durch Auflösen von Lithiumcarbonat in Chlorsäure und Verdampfen der Lösung dargestellt. Die zerfliesslichen, auch in Alkohol löslichen Krystalle schmelzen bei 50° in ihrem Krystallwasser und zersetzen sich bei 100°.

Lithiumperchlorat, $LiClO_4 + 6H_2O$, bildet nach SERULLAS (53) kleine, zerfliessliche, alkohollösliche Nadeln. Nach WYROUBOW (54) bildet das Salz hexagonale Krystalle vom Vol.-Gew. 1·841.

Lithiumchromat bildet, durch Verdunsten der Lösung im luftleeren Raum dargestellt, Nadeln, die an trockner Luft verwittern, in feuchter Luft zerfliessen [RAMMELSBERG (55)].

Lithiumjodat, $LiJO_3$, von RAMMELSBERG (56) durch Lösen des Lithiumcarbonats in Jod-

säure als krystallinische Masse erhalten, die in 2 Thln. kalten Wassers, weniger in warmem Wasser löslich und unlöslich in Alkohol ist. Beim Erhitzen zersetzt es sich, indem Jodlithium und Lithion zurückbleiben. DITTE (57) hat durch langsames Verdunsten einer Auflösung von Lithion in Jndsäure flache, perlmutterglänzende Nadeln, $LiJO_3 + \frac{1}{2}H_2O$, erhalten, die bei 180° ihr Krystallisationswasser verlieren.

Lithiumperjodat. Wenn man Ueberjodsäure, H_5JO_6, genau mit Lithiumcarbonat sättigt und verdampft, so bilden sieh weisse Krystallrinden vnn der Zusammensetzung $Li_4J_2O_9 + 3H_2O$, Lithiumdiperjodat. Das Salz verliert 9·28% Wasser bei 200°; bei 275° entwickelt sich Sauerstoff, und es bleibt das Salz Li_5JO_6, Lithiumnrthoperjodat (LANGLOIS (61). Wenn das Salz $Li_4J_2O_9 + 3H_2O$ in wässriger Ueberjndsäure gelöst wird, so bilden sieh beim Verdampfen der Lösung Krystalle des Lithiummetaperjodats $LiJO_4$. Das Salz ist schwer löslich in Wasser und isomnrph mit den entsprechenden Ammnnium-, Natrium- und Silbersalzen.

Nach IHRE fällt auf Zusatz von Ammoniak zu einem Gemisch vnn Lithiumnitrat und Natriummetahyperjodat ein Doppelsalz, $(NH_4)_2Li_2J_2O_9 + 7H_2O$, in mnnoklinen Prismen, die bei 100° Wasser und etwas Ammoniak verlieren.

Lithiumnitrat, salpetersaures Lithium, $LiNO_3$, wird durch Verdampfen einer Lösung von Lithiumcarbonat in Salpetersäure dargestellt. Schon ARFVEDSON hat angegeben, dass dabei zwei Arten von Krystallen sich bilden können. TROOST hat gezeigt, dass durch langsame Verdunstung bei 150° grosse, rhomboëdrische Krystalle des wasserfreien Salzes sich ausscheiden, bei Temperaturen unter 10° dagegen prismatische Nadeln des Salzes $2LiNO_3 + 5H_2O$. Die Rhomboëder $LiNO_3$ sind sehr zerfliesslich und stark lichtbrechend; sie lassen sich so leicht spalten wie isländischer Kalkspath. Das Vol.-Gew. beträgt nach TROOST 2·442, nach KREMERS 2·334 bei 17·5°. In der Wärme schmilzt das Salz rasch und zersetzt sich dann, indem Lithion zurückbleibt.

Nach KREMERS (59) lösen 100 Thle. Wasser

bei	0°	10°	40°	70°	100°	110°
	48·3	75·7	169·4	196·1	227·3	256·4 Thle.

Die gesättigte Lösung siedet bei über 200°.

Das Nitrat ist in absolutem Alkohol löslich. Nach SCHULTZ (61) löst es sich in 200 Thln. Salpetersäure.

THOMSEN giebt die Bildungswärme (Li, N, O_3) zu 111615 und (Li, O, NO_2) zu 113620 cal. an.

Lithiumnitrit, salpetrigsaures Lithium, $2LiNO_2 + H_2O$, entsteht durch Fällen einer Lösung von Silbernitrit mit Chlnrlithium und Eindampfen des Filtrats als zerfliessliche Krystallmasse, die in Wasser sowie in Alknhol löslich ist [J. LANG (60)].

Lithiumsulfit, schwefligsaures Lithium, $Li_2SO_3 + 6H_2O$, entsteht durch Einleiten von schwefliger Säure in Wasser, welches Lithiumcarbonat suspendirt enthält. Aus der Lösung fällt man das Salz durch Zusatz von Alkohnl nder durch Aufkochen derselben [DANSON (62)]. Es bildet weisse, fadenförmige Krystalle, die an der Luft gelb werden.

Lithiumdithionat, unterschwefelsaures Lithium, $Li_2S_2O_6 + 2H_2O$, wurde von RAMMELSBERG (63) durch Fällung einer Lithiumsulfatlösung mit unterschwefelsaurem Barium und Abdampfen der Lösung dargestellt. Die durchsichtigen, rhombischen Prismen haben das Vol.-Gew. 2·158, zerfliessen an der Luft, sind leicht in Wasser löslich und verlieren bei Wasserbadtemperatur einen Theil ihres Krystallwassers.

Lithiumsulfat, schwefelsaures Lithium, $Li_2SO_4 + H_2O$, entsteht durch Auflösen von Lithiumcarbonat in Schwefelsäure und Verdampfen der Lösung. Es bildet hemiëdrische Krystalle des monoklinen Systems vom Vol. Gew. 2·02. An trockner Luft efflorescirсn dieselben etwas, decrepitiren beim Erwärmen und werden über 130° wasserfrei.

Digitized by Google

Nach KREMERS lösen 100 Thle. Wasser von dem wasserfreien Salz:

bei	0°	20°	45°	65°	100°
	35·34	34·36	32·80	30·3	29·24 Thle.

Die Löslichkeit nimmt also mit steigender Temperatur ab. Die gesättigte Lösung siedet bei 105°. Das Salz löst sich leicht in Alkohol.

Wasserfreies Lithiumsulfat wird nach HENSGEN (64), ebenso wie die andern Alkalisulfate, unterhalb Rothgluth durch Chlorwasserstoffgas in Chlorid umgewandelt.

Nach THOMSEN ist die Bildungswärme des Sulfats (Li_2, S, O_4) 334170 und (Li_2, O_2, SO_2) 263090 cal. Die Hydratationswärme (Li_2SO_4, H_2O) beträgt 2640 cal., die Neutralisationswärme (2LiOHaq, H_2SO_4aq) 31290 cal., die Lösungswärme des wasserfreien Salzes 6050 cal.

Lithiumbisulfat, $LiHSO_4$. C. SCHULTZ hat diesen schon von ARFVEDSON erwähnten Körper durch Lösen des wasserfreien Sulfats in Schwefelsäure von 1·6 bis 1·7 Vol.-Gew. dargestellt. Derselbe bildet Prismen, welche bei 160° schmelzen, nach LESCOEUR (66) bei 120°. Bei stärkerem Erhitzen geht Wasser, schweflige Säure und Sauerstoff fort, und es bleibt neutrales Sulfat. Beim Verdampfen der Lösung des Bisulfats erhält man Krystalle des gewässerten neutralen Sulfats.

Ein saures Sulfat von der Zusammensetzung $Li_2H_4(SO_4)_3$ entsteht nach SCHULTZ durch Lösen des neutralen Salzes in etwas weniger als 4 Thln. Schwefelsäuremonohydrat und bildet grosse, dünne Tafeln, welche über 110° schmelzen.

Das Lithiumsulfat bildet mit den übrigen Alkalisulfaten Doppelsalze, dagegen lässt sich nach Versuchen von RAMMELSBERG und von SCHEIBLER (67) mit demselben weder ein Alaun, noch Doppelsalze mit Magnesiumsulfat und ähnlichen Sulfaten darstellen (s. Bd. V, pag. 440).

Kaliumlithiumsulfat. Wenn man ein Gemisch der Lösungen gleicher Moleküle Kaliumsulfat und Lithiumsulfat verdampfen lässt, so krystallisirt zuerst Kaliumsulfat, dann scheiden sich rhomboëdrische Krystalle und schliesslich sehr kleine, monokline Krystalle von Doppelsalzen aus. Jene entsprechen der Formel $KLiSO_4$, diese haben die Zusammensetzung $K_2Li_8(SO_4)_5 + 5H_2O$ [RAMMELSBERG (68)]. Nach SCHABUS (69) sind die rhomboëdrischen Krystalle $Li_2K_4(SO_4)_3$ zusammengesetzt.

Ammoniumlithiumsulfat, $Li(NH_4)\cdot SO_4$, entsteht durch Lösen gleicher Moleküle der Einzelsalze und Verdampfen der Lösung und bildet flache, rhombische Prismen.

Chromtrilithiumsulfat, $Cr_2(SO_4)_3\cdot 3Li_2SO_4$, ist von WERNICKE (83) durch Eintragen von Chromoxyd in geschmolzenes Lithiumbisulfat dargestellt worden. Es bildet kleine, grüne Nadeln, die in Wasser unlöslich sind; es gleicht sehr dem entsprechenden Kaliumsalze (vergl. Bd. V, pag. 445).

Lithiumselenit, $Li_2SeO_3 + H_2O$, bildet seideglänzende, schwer lösliche Nadeln. Das wasserfreie Salz schmilzt unterhalb Rothgluth zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu perlmutterartigen, grossen Krystallblättern erstarrt (BERZELIUS).

Ein saures Salz, $LiHSeO_3$, krystallisirt aus seiner syrupdicken Lösung in dem Arragonit ähnlichen Prismen, die bei 100° schmelzen. Ein zweites saures Selenit, $LiH_3(SeO_3)_2$, bildet luftbeständige, lange Prismen, die bei 100° schmelzen [NILSON (70)].

Lithiumselenat, $Li_2SeO_4 + H_2O$, krystallisirt in kleinen, farblosen, monoklinen Tafeln, die wie Glimmer aussehen; vom spec. Gew. 2·439. Es ist luftbeständig und leicht löslich in Wasser. Es ist nach PETTERSSON (71) isomorph mit dem gewässerten Lithiumsulfat.

Lithiumtellurit, Li_2TeO_3, wird durch Zusammenschmelzen molekularer Mengen von Lithiumcarbonat und telluriger Säure erhalten. Bei langsamem Erkalten der Schmelze krystallisirt das Salz, bei plötzlichem Abkühlen bläht es sich auf im Moment des Festwerdens. Es ist löslich in Wasser; die durch Verdampfen der Lösung entfallende weisse Masse zeigt kaum Spuren von Krystallisation.

Ein saures Lithiumtellurit, $Li_2TeO_3 \cdot TeO_2$, entsteht durch Zusammenschmelzen zweier Mol. telluriger Säure mit 1 Mol. Lithiumcarbonat. Die Schmelze krystallisirt beim Erkalten. Kaltes Wasser zersetzt die Masse, heisses Wasser bewirkt Lösung; beim Erkalten der Lösung scheiden sich Krystallkörner der Verbindung $Li_2TeO_3 \cdot 3TeO_2$ ab.

Lithiumtellurat. BERZELIUS hat ein neutrales Salz, Bitellurat und ein Quadritellurat beschrieben. Die Lösungen geben beim Eindampfen gummiartige Massen. Das bei 100° getrocknete Quadritellurat ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, das bei weiterem Erhitzen gelb wird.

Lithiumchromat, $Li_2CrO_4 + 2H_2O$. Das neutrale Salz scheidet sich beim Eindampfen einer durch Sättigen von Chromsäure mit Lithiumcarbonat erhaltenen Lösung in rothbraunen, durchsichtigen, rhombischen Prismen aus. Dieselben sind an der Luft zerfliesslich, verwittern aber in trockener Luft über Schwefelsäure und werden gelb [RAMMELSBERG (82)].

Lithiumdichromat, $Li_2Cr_2O_7 + 2H_2O$, wird durch Zusatz der berechneten Menge Chromsäure oder Salpetersäure zu der Lösung des neutralen Salzes und Eindampfen bis zur Syrupdicke dargestellt. Es scheiden sich dann braunschwarze, zerfliessliche Krystalle aus.

Lithiumcarbonat, Li_2CO_3. Man erhält dieses Salz bei Verarbeitung der Lithiummineralien (s. oben, pag. 512), ferner durch Behandlung einer Lösung des Lithiumhydroxyds mit Kohlensäure, durch Glühen von salpetersaurem Lithium mit Oxalsäure, durch Fällen einer concentrirten Lithiumsalzlösung mit einem Alkalicarbonat.

Das auf letzterem Wege und aus den Mineralien dargestellte Lithiumcarbonat ist nicht rein. Um es zu reinigen, löst man dasselbe in Wasser, indem man, um die Löslichkeit zu erhöhen, Kohlensäure einleitet. Beim Verdunsten der überschüssigen Kohlensäure aus der klaren Lösung scheidet sich das Salz in kleinen Prismen aus, die bei 200° getrocknet werden müssen. Oder man fällt nach STAS eine concentrirte Chlorlithiumlösung mit in concentrirter Ammoniakflüssigkeit gelöstem kohlensauren Ammoniak. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade scheidet sich ein grosser Theil des Carbonats als Pulver aus, das mit Ammoniakwasser oder Weingeist gewaschen und dann getrocknet wird.

Das Lithiumcarbonat bildet ein weisses, lockeres Pulver oder sehr kleine prismatische Krystalle. Sein Vol.-Gew. bei 17·5° ist 2·111 [KREMERS (40)], sein Schmelzpunkt 1·782 [QUINCKE (41)]. Es schmilzt bei Rothgluth, indem es einen Theil seiner Kohlensäure verliert, nach TROOST bis zu 83§. Durch diese Eigenschaften, sowie durch die geringe Löslichkeit in Wasser, die durch Einleiten von Kohlensäure bedeutend vermehrt wird, erweist sich das Lithiumcarbonat als ein Uebergangsglied zwischen den Carbonaten der Alkalien und denen der alkalischen Erden. 100 Thle. Wasser lösen bei 13° 0·769, bei 102° 0·778 Thle. (KREMERS); nach TROOST lösen 100 Thle. kaltes oder warmes Wasser 1·2 Thle. und 100 Thle. mit Kohlensäure gesättigtes Wasser 5·25 Thle. Salz. Die gesättigte, wässerige Lösung siedet bei 102°. In Alkohol ist das Carbonat unlöslich. Die wässrige Lösung reagirt schwach alkalisch, fällt Metallsalzlösungen und wird durch Aetzkalk oder Baryt kaustificirt. Kohle reducirt das Lithiumcarbonat beim Glühen zu Lithiumoxyd.

Ein Lithiumbicarbonat ist nicht bekannt.

Das Lithiumcarbonat besitzt ein bedeutendes Lösungsvermögen für Harnsäure (25:90 nach BINSWANGER). Es findet deshalb therapeutische Anwendung bei Gicht- und Harnsäure-Concretionen in der Harnblase und den Nieren, sowohl innerlich genommen als auch in Form von Injectionen.

Lithiumhypophosphit, unterphosphorigsaures Lithium, $LiH_2PO_2 + H_2O$, von RAMMELSBERG (72) durch doppelte Zersetzung von Bariumhypophosphit und Lithiumsulfat dargestellt. Aus der stark concentrirten Lösung scheidet sich das Salz in kleinen, durchsichtigen, zerfliesslichen Krystallen des monoklinischen Systems aus. An trockener Luft verlieren dieselben ½ ihres Krystallwassers, welches vollständig bei 200° fortgeht. Bei stärkerem Erhitzen entwickelt sich Wasserstoff und selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Der Rückstand ist durch Phosphor röthlich gefärbt und wird erst beim Glühen weiss und ist dann ein Gemisch von 2 Mol. Lithiumpyrophosphat und 1 Mol. Lithiummetaphosphat:

$$9LiH_2PO_2 = 4PH_3 + 4H + 2Li_4P_2O_7 + LiPO_3 + H_2O.$$

Durch Eindampfen des Salzes mit Salpetersäure und Glühen geht das Hypophosphit vollständig in Lithiummetaphosphat über [RAMMELSBERG (73)].

Lithiumhypophosphat. Eine Lösung von Unterphosphorsäure giebt nach SALZER (74) mit Lithiumcarbonat einen krystallisirenden Niederschlag, der in Wasser wenig, leicht im Ueberschuss der Säure löslich ist.

Lithiumorthophosphat. Durch Fällen von Lithiumsulfat mit Ammoniumphosphat (GMELIN), durch Zusatz von Phosphorsäure zu in Wasser suspendirtem Lithiumcarbonat und Erwärmen (RAMMELSBERG), durch Mischen der Lösungen von Lithiumacetat und Phosphorsäure (BERZELIUS) erhält man Niederschläge, welche nach RAMMELSBERG neutrales Lithiumorthophosphat mit geringem, etwas wechselndem Wassergehalt sind: $2Li_3PO_4 + H_2O$. Durch Mischen von saurem essigsaurem Lithium und Phosphorsäure erhielt RAMMELSBERG nach Zusatz von Ammoniak ein an Phosphorsäure und Wasser reicheres Salz, welches nach dem Glühen $2P_2O_5$ auf $5Li_2O$ enthielt.

W. MAYER (75) hat dies Salz nicht erhalten, sondern immer Li_3PO_4. Um dieses darzustellen, empfiehlt Derselbe, die Lösungen von Lithiumsulfat mit gewöhnlichem ⅔ gesättigtem orthophosphorsaurem Natrium zu vermischen und nach Zusatz von etwas Aetznatron zur Neutralisation frei gewordener Schwefelsäure und von Ammoniak zum Sieden zu erhitzen. Bei langsamem Erkalten scheidet sich ein weisses Pulver von $2Li_3PO_4 + H_2O$ aus, das bei 100° sein Krystallwasser verliert. Das wasserfreie Salz löst sich in 2539 Thln. reinem und 3920 Thln. ammoniakhaltigem Wasser. Leichter löst es sich in Wasser, welches Ammoniaksalze enthält, indem sich Doppelsalze bilden, auch in mit Kohlensäure gesättigtem Wasser, ferner in verdünnter Salz- und Salpetersäure. TROOST hat das Phosphat durch Lösen in kohlensäurehaltigem Wasser und langsames Verdunsten in Krystallen erhalten können.

Saures Lithiumorthophosphat, LiH_2PO_4, entsteht, wenn die Lösung des neutralen Salzes in Salpetersäure verdampft wird, der Rückstand mit Wasser aufgenommen und langsam zur Krystallisation gebracht wird, ferner durch Verdampfen von essigsaurem Lithium mit Phosphorsäure zur Syrupsdicke. Das Salz bildet nach RAMMELSBERG zerfliessliche Krystallwarzen, welche bei 100° kein Wasser abgeben und bei höherer Temperatur zu einem durchsichtigen Glase schmelzen.

Lithiumpyrophosphat, $Li_4P_2O_7 + 2H_2O$. Das von KRAUT, NAHNSEN und CUNO (76) durch Fällen von Lithiumchloridlösung mit pyrophosphorsaurem Kalium dargestellte Salz enthielt letzteres Salz beigemischt. MERLING (77) be-

Digitized by Google

reitete es durch Lösen des pyrophosphorsauren Natrium-Lithium-Doppelsalzes, $2(Li_4P_2O_7)\cdot Na_2Li_2P_4O_7$, in Essigsäure und Fällen der Lösung mit Alkohol. Der voluminöse Niederschlag enthält 2 Mol. Wasser, von denen das erste bei 100°, das andere beim Glühen entweicht.

RAMMELSBERG hat eine Verbindung des Orthophosphats mit einem sauren Lithiumpyrophosphat, $Li_3PO_4\cdot 2Li_2H_2P_2O_7$, beschrieben, welches bei der Verdampfung der Mutterlaugen von der Bereitung des Orthophosphats ausfällt.

Saures Lithiumpyrophosphat, $LiH_3P_2O_7 + H_2O$, entsteht nach RAMMELSBERG, wenn eine Lösung des Lithiummetaphosphats in Phosphorsäure bis zur Syrupsdicke eingedampft wird. Es bildet grosse, durchsichtige und zerfliessliche Krystalle.

Lithiummetaphosphat, $LiPO_3 + H_2O$. MERLING hat das Salz durch Lösen von Lithiumcarbonat in Phosphorsäure und Eindampfen der Lösung bereitet. Bei 130° scheidet sich ein Krystallgemenge von Lithiumortho- und pyrophosphat (vielleicht das oben erwähnte Doppelsalz) aus, welches bei längerem Erhitzen sich wieder auflöst. Allmählich gesteht die geschmolzene Masse zu Krystallagregaten. Nach dem Erkalten wäscht man mit warmem Wasser aus, welches das Metaphosphat nicht löst. Das Salz bildet mikroskopische Tafeln, die in Wasser unlöslich, in Essigsäure fast unlöslich, leicht löslich in Mineralsäuren sind und bei Rothgluth zu einem Glase schmelzen. Das Vol.-Gew. ist 2·461.

Ammoniumlithiumphosphat fällt nach BERZELIUS beim Mischen der Lösungen eines Lithiumsalzes und phosphorsauren Ammoniaks und langsamem Verdampfen der Mischung in Form kleiner, durchsichtiger Krystalle, die unter Ammoniakentwicklung vor dem Löthrohr schmelzen. Auch TROOST erwähnt diesen Körper, während RAMMELSBERG sowie MAYER denselben nicht erhalten haben.

Kaliumlithiumpyrophosphat, $Li_3KP_2O_7$, wurde von KRAUT, NAHNSEN und CUNO aus Chlorlithium und Kaliumpyrophosphat dargestellt.

Lithiumborat. Das dem Borax entsprechende Salz $Li_2B_4O_7$ wurde von ARFVEDSON durch Sättigen einer Borsäurelösung mit Lithiumcarbonat in Form leicht löslicher Krystalle von alkalischer Reaction dargestellt.

FILSINGER (78) hat drei Lithiumborate beschrieben. Wenn beim Lösen von Lithiumcarbonat in Borsäure jenes im Ueberschuss ist, so entsteht $Li_2B_4O_7 + 5H_2O$; wenn die Borsäure im Ueberschuss vorhanden ist, das Salz $Li_2B_4O_7 + 6H_2O$. Beide Verbindungen sind löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol. Sie können nicht in krystallisirtem Zustande erhalten werden, sondern nur als gummiartige Massen. Wenn man essigsaures Lithium mit Borsäure kocht, bis alle Essigsäure vertrieben ist, so erhält man durch Eindampfen der Lösung bis zur Syrupconsistenz das Salz $Li_2B_4O_7 + 10H_2O$. Die wässrige Lösung desselben giebt nur schwierig deutliche Krystalle.

Lithiumsilicate. HAUTEFEUILLE und MARGOTTET (79) haben durch Schmelzen von Lithiumcarbonat mit Kieselsäure drei Lithiumsilicate dargestellt, die durch Lösen in geschmolzenem Chlorlithium in messbaren Krystallen erhalten werden können.

$2Li_2O\cdot SiO_2$ bildet farblose, durchsichtige Prismen des rhombischen Systems. Dieselben werden durch heisses Wasser wenig angegriffen, leichter durch Säuren; sie sind schwer schmelzbar.

$Li_2O\cdot SiO_2$ bildet flache, sechsseitige Prismen.

$Li_2O\cdot 5SiO_2$, dünne, glimmerähnliche Blättchen.

Aluminiumlithiumsilicate. HAUTEFEUILLE (80) hat durch Glühen von Gemischen von Thonerde, Kieselsäure und vanadinsaurem Lithium zwei Doppel-

Digitized by Google

silicate des Aluminiums und Lithiums dargestellt, deren Zusammensetzung derjenigen einiger Triphane oder Petalite nahe kommt. Der künstliche Triphan, $Al_2O_3 \cdot Li_2O \cdot 5SiO_2$, bildet sehr harte, säurebeständige quadratische Oktaëder vom Vol.-Gew. 2·4 bei 12°. Der künstliche Petalit, $Al_2O_3 \cdot Li_2O \cdot 6SiO_2$, krystallisirt in quadratischen Oktaëdern vom Vol.-Gew. 2·41 bei 11°.

Lithiumultramarin. Wenn man gelbes Silberultramarin mit überschüssigem Chlorlithium glüht, so erhält man eine violette Masse, die nach dem Auswaschen mit ammoniakalischem Wasser blauviolett wird. Durch öfteres Wiederholen der Operation kann man alles Silber durch Lithium ersetzen [HEUMANN (81)].

Lithiummetaantimonat, $LiSbO_3$, wird aus einer Lösung von antimonsaurem Kalium mit Chlorlithium als flockiger, krystallinisch werdender Niederschlag ausgefällt. Es ist in heissem Wasser löslich und krystallisirt beim Erkalten der Lösung.

Lithiumsulfarsenat. Ein pyrosulfarsensaures Lithium, $Li_4As_2S_7$, bildet nach BERZELIUS eine gelbe, nicht krystallisirende, in Wasser lösliche Masse; das Orthosulfarsenat, Li_3AsS_4, ist löslich in Wasser und in Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt das Salz in grossen, glänzenden, farblosen Blättern. Bei schnellem Abkühlen der wässrigen Lösung fallen lange Prismen, bei langsamer Verdampfung breite, flache Prismen aus.

Lithiumpyrosulfarsenit, $Li_4As_2S_5$, gleicht ganz dem entsprechenden Kaliumsalze (Bd. V, pag. 421). BERZELIUS hat noch ein saures Sulfarsenit beschrieben (BERZELIUS, Lehrbuch der Chemie, Bd. III).

Analytisches Verhalten.

Die Lithiumsalze zeigen im allgemeinen die Eigenschaften der anderen Alkalien. Sie sind meistens leichter schmelzbar und durch Wärme zersetzbar. Manche sind zerfliesslich, und die meisten sind löslicher als die entsprechenden Kaliumsalze. So werden selbst stark concentrirte Lithiumsalzlösungen durch Platinchlorid, Weinsäure, Ueberchlorsäure, Aluminiumsulfat nicht gefällt. Das Carbonat ist dagegen viel unlöslicher, als Kalium- und Natriumcarbonat.

Soda oder Potasche bringt daher in concentrirten Lithionlösungen einen körnigen Niederschlag von Lithiumcarbonat hervor. Derselbe ist löslich in kohlensäurehaltigem Wasser, ferner in Ammoniaksalzlösungen. Ammoniumcarbonat bewirkt daher nur eine geringe, in verdünnten Lösungen gar keine Fällung.

Kieselfluorwasserstoffsäure fällt weisses Kieselfluorlithium.

Phosphorsaures Natrium erzeugt nach längerer Zeit, rascher beim Erhitzen, einen krystallinischen Niederschlag von Lithiumorthophosphat. Vollständig ist die Fällung, wenn die Lösung durch Natronhydrat alkalisch gemacht wurde. Der Niederschlag ist in Ammoniaksalzen und leicht in Säuren löslich.

Die Lithiumsalze ertheilen der Flamme des Bunsenbrenners eine charakteristische rothe Färbung. Ueber die im Spectroskop auftretenden Linien der Lithiumflamme vergl. pag. 514.

Trennung des Lithiums von anderen Metallen und Bestimmung desselben.

Die schweren Metalle fällt man mit Hülfe der allgemeinen Reagentien Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium. Zur Trennung von den alkalischen Erden benutzt man die Löslichkeit des Lithiumsulfats oder -Oxalats. Magnesia fällt man durch Alkali oder als Oxalat oder als kohlensaure Ammoniakmagnesia, in welch letzterem Falle das Lithiumcarbonat im überschüssigen Ammoniumcarbonat gelöst bleibt [Graf SCHAFFGOTSCH (84)].

Kali kann quantitativ durch Platinchlorid vom Lithion getrennt werden.

Digitized by Google

Aus dem Filtrat wird der Alkohol verdunstet, man verdampft und glüht den Rückstand und bringt das Lithium mit verdünnter Salzsäure in Lösung. Nach JENTSCH (85) wird indessen etwas Lithium von dem Kaliumplatinchlorid zurückgehalten. Am besten bestimmt man das Lithium bei Gegenwart von Kali durch indirekte Analyse der Chloride (vergl. Bd. V, pag. 466).

Zur Trennung des Lithions von Natron (und Kali) verwandelt man die Salze in Nitrate und trocknet bei 100° oder in Chloride und erhitzt zum Schmelzen. Die erforderlichenfalls zerkleinerte Masse wird mit einem Gemisch gleicher Raumtheile wasserfreien Alkohols und Aethers behandelt. Nach vierundzwanzig Stunden filtrirt man und wäscht mit Aether-Alkohol aus; nur das Lithiumsalz geht in Lösung [RAMMELSBERG (86)].

Man kann auch die indirekte Analyse anwenden oder das Lithium als Phosphat fällen.

GINTL (87) empfiehlt, das Gemisch der Chloride eine Stunde lang mit concentrirter Salzsäure zu erhitzen, dann durch Asbest oder Glaswolle zu filtriren und den Rückstand wiederum mit concentrirter Salzsäure zu behandeln, bis er kein Lithium mehr enthält. Das Filtrat wird verdampft und der Rückstand, der etwas Kalium- und Natriumchlorid enthalten kann, wiederum mit Salzsäure behandelt. Das gelöste Lithiumchlorid wird dann in Sulfat oder Phosphat übergeführt und als solches gewogen.

Man bestimmt das Lithium, wie die übrigen Alkalien, als Sulfat, das man nur mässig zu glühen braucht. Man kann es auch als Carbonat wägen, das man aber nicht über 200° erwärmen darf.

Sehr gut ist die Bestimmung als Phosphat, Li_3PO_4, nach MAYER (88). Man mischt die Lösung mit Natriumphosphat und soviel Natronhydrat, dass dieselbe alkalisch bleibt, und verdampft zur Trockne. Man bringt die löslichen Salze durch Wasser in Lösung, setzt ein gleiches Volumen concentrirter Ammoniakflüssigkeit zu, filtrirt nach 12 Stunden und wäscht mit Ammoniakwasser aus. Das Filtrat wird abgedampft und der Rückstand wie vorhin behandelt, wobei noch etwas Lithiumphosphat erhalten wird. Das gesammte Phosphat wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, getrocknet oder auch geglüht und gewogen.

CHAMPION, PELLET und GRENIER (89), sowie TRUCHOT (90) haben ein spectroskopisches Verfahren angegeben, das auf der Beobachtung der Intensität der rothen Lithiumlinie beruht, indem man dieselbe mit dem Spectrum vergleicht, welches man erhält, wenn man Tropfen gleicher Grösse von Lösungen bestimmten Lithiongehalts in ein und dieselbe Stelle der Bunsenflamme bringt. BALLMANN (91) empfiehlt, eine Chlorlithiumlösung von solchem Gehalt herzustellen, dass durch einen Tropfen derselben die rothe Linie im Spectroskop eben sichtbar wird und nun die zu analysirende Lösung nach und nach so zu verdünnen, dass ein Tropfen derselben das gleiche Resultat hervorbringt.

R. BIEDERMANN.

Lösungen.*) Allgemeines. Einfluss von Temperatur, Druck und chemischer Zusammensetzung auf die Löslichkeit. — Bringt man einen

*) 1) V. MEYER, Chem. Ber. 8, pag. 998. 1875. 2) W. A. TILDEN u. W. A. SHENSTONE, Trans. Lond. Roy. Soc. 1884, Part. I, pag. 23; Beibl. 9, pag. 85. 3) ETARD, Compt. rend. 98, pag. 1276. 1884; Beibl. 8, pag. 567. 4) G. A. RAUPENSTRAUCH, Monatshefte d. Chemie 6, pag. 563. 1885; Beibl. 10, pag. 84. 5) M. ENGEL, Ann. Chim. Phys. (6) 12, pag. 132. 1883; Beibl. 12, pag. 309. 6) J. L. ANDREAE, KOLBE's Journ. 29, pag. 456. 1884; Beibl. 8, pag. 757. 7) JACOBSEN, Beibl. 1, pag. 338; Chem. Ber. 10, pag. 859. 1877. 8) W. ALEXEJEFF, Chem.

Digitized by Google

homogenen, festen Körper mit einer Flüssigkeit in Berührung und zeigt sich, dass nach einiger Zeit zwischen dem festen Körper und der Flüssigkeit oder doch einem Theil des ersteren und der letzteren sich eine homogene Mischung gebildet hat, so sagt man, der feste Körper löst sich in der Flüssigkeit. Ebenso spricht man von der Lösung einer Flüssigkeit in einer anderen, wenn sich aus ihnen oder doch Theilen derselben ein homogenes Gemisch gewinnen lässt.

Das Maximum der Gewichtsmenge eines festen Körpers, das sich unter gegebenen Umständen in einer bestimmten Flüssigkeit lösen kann, heisst seine Löslichkeit, sie wird in verschiedener Weise definirt.

Unterhalb der durch die Löslichkeit gegebenen Menge kann eine Lösung jede kleinere Menge des festen Körpers enthalten.

Man giebt den Gehalt einer Lösung an Substanz in verschiedener Weise an und bezeichnet alle diese Grössen als Löslichkeit, wir wollen dafür besondere Ausdrücke einführen.*)

Ber. 10, pag. 410; Beibl. 1, pag. 235. 9) A. Limpricht, Chem. Ber. 8, pag. 350. 1875. 10) M. Engel, Ann. Chim. Phys. (6) 13, pag. 132. 1888; Beibl. 12, pag. 309. 11) Nordenskjöld, Pogg. Ann. 136, pag. 309. 1869. 12) Étard, Compt. rend. 98, pag. 993, 1276. 1884; Beibl. 8, pag. 463, 567. 13) L. C. de Coppet, Ann. Chim. Phys. (5) 30, pag. 411. 1883; Beibl. 8, pag. 281. 14) A. Etard, Compt. rend. 98, pag. 1432. 1884; Beibl. 8, pag. 801. 15) W. A. Shenstone, Proc. Roy. Soc. Lond. 35, pag. 345. 1883; Beibl. 7, pag. 861. 16) E. Mitscherlich, Pogg. Ann. 10, pag. 325. 1827. 17) R. Meyer, Chem. Ber. 9, pag. 1787. 1878; Beibl. 3, pag. 63. 18) Jacobsen, Chem. Ber. 10, pag. 558. 1877; Beibl. 1, pag. 338. 19) Th. Maben, The Pharm. J. and Transact. 1883, pag. 505; Chem. Centralbl. 15, pag. 418. 1884; Beibl. 8, pag. 627. 20) G. A. Raupenstrauch, Monatsh. d. Chem. 6, pag. 563. 1885; Beibl. 10, pag. 84. 21) C. Scheibler und D. Sidersky, Zeitschr. f. anal. Chem. 21, pag. 561. 1882; Beibl. 7, pag. 173. 22) E. v. Krasnicki, Monatshefte d. Chem. 8, pag. 595. 1887; Beibl. 12, pag. 310; N. L. Sedlitzky, Monatshefte 8, pag. 563. 1887; Beibl. 12, pag. 168. 23) F. Iwig u. P. Hecht, Lieb. Ann. 223, pag. 166. 1886; Beibl. 10, pag. 674. 24) Z. N. Miczyński, Wiener Monatshefte 7, pag. 255. 1886; Beibl. 10, pag. 76. 25) W. A. Tilden, J. chem. Soc. 1884, pag. 266. Beibl. 9, pag. 83. 26) W. A. Tilden u. W. A. Shenstone, Trans. Roy. Soc. Lond. 1884, Part. I, pag. 23; Beibl. 9, pag. 85. 27) Dies., Proc. Roy Soc. 35, pag. 345. 1883; Beibl. 7, pag. 861. 28) F. Braun, Wied. Ann. 30, pag. 272. 1887. 29) A. Etard, Compt. rend. 106, pag. 206 u. 740. 1888; Beibl. 12, pag. 311. 30) W. Ostwald, Allgem. Chemie I, pag. 380 u. 381. 31) R. Godeffroy, Chem. Ber. 9, pag. 1363. 1876. 32) Th. Carnelley u. A. Thomson, Chem. News. 56, pag. 145. 1887; Beibl. 12, pag. 167. 33) L. Henry, Compt. rend. 99, pag. 1157; Beibl. 9, pag. 159. 34) Z. N. Miczyński, Wien. Monatshefte 7, pag. 255. 1886; Beibl. 10, pag. 756. 35) G. A. Raupenstrauch, Monatshefte d. Chem. 6, pag. 563. 1885; Beibl. 10, pag 84. 36) Kremers, Pogg. Ann. 92, pag. 497. 1834; 94, pag. 87 u. 255. 1855.

*) Um Missverständnissen vorzubeugen, möchten wir darauf aufmerksam machen, dass eine Bemerkung von Raupenstrauch, dem sowie dessen Nachfolger wir so viele werthvolle Bestimmungen verdanken, auf einem Missverständniss beruht, er sagt: »Da bei vielen der bisher gemachten Angaben über Löslichkeitsbestimmungen die Berechnungen theils auf 100 Thle. der Lösung, theils auf 100 Thle. Wasser bezogen sind, wodurch ein direkter Vergleich erschwert ist, so habe ich, wie A. Etard, Compt. rend. 98, pag. 995, 1276. 1884, um in Zukunft ein gleichmässiges Vorgehen der Chemiker zu bewirken, vorgeschlagen hat, die Gewichtstheile Salz, welche mit 100 Gew.-Thln. des Lösungsmittels eine gesättigte Lösung bilden, als Löslichkeitszahl angeführt.«

An der angezogenen Stelle sagt aber Etard ausdrücklich: On représente généralement la solubilité des sels par des courbes donnant la quantité de sel qui peut se dissondre dans 100 parties d'eau. Aux courbes ainsi obtenues il m'a semblé commode, pour ce travail, de substituer celles qui expriment la quantité du sel anhydre contenu dans 100 parties en poids de solution. Dans ce mode de représentation de solubilité, tous les resultats sont compris entre 0 et 100; les courbes sont plus susceptibles de comparaison et d'interprétation chimique, car elles donnent

1. In Procenten auf 100, d. h. wie viel Gewichtstheile p' in 100 resp. 1 Thl. Lösungsmittel enthalten sind. Wir wollen diese Grösse mit RAUPENSTRAUCH als Löslichkeitszahl S bezeichnen.

2. Nach Procenten in 100, d. h. wie viel Gewichtstheile p in 100 Thln. Lösung enthalten sind. Wir wollen dies als Löslichkeitsgrösse bezeichnen.

3. In stöchiometrischer Methode, d. h. wie viel Moleküle n auf ein Molekül Lösungsmittel kommen, diese Grösse heisse molekulare Löslichkeit.

Ist M das Molekulargewicht des gelösten Körpers, L das des Lösungsmittels, so ist:

$$p' = \frac{100p}{100-p} = 100\frac{M}{nL}, \quad p = \frac{100p'}{100+p'} = \frac{100M}{M+nL},$$
$$n = \frac{100M}{p'L} = \frac{M(100-p)}{p \cdot L}.$$

Die Löslichkeit desselben festen Körpers ist abhängig von der Natur der Flüssigkeit, der Temperatur und dem Druck.

Man unterscheidet zwischen leicht und schwer löslichen Körpern je nach der Menge, in der sie sich in der betreffenden Flüssigkeit lösen. Man würde richtiger zwischen viel und wenig löslichen unterscheiden, da die obige Definition nichts mit der Schnelligkeit der Auflösung zu thun hat, die von der Form des Körpers, von der Grösse der Berührungsfläche zwischen festem und flüssigem Körper, der Natur der Krystallflächen, den Bewegungen der Flüssigkeit u. a. m. abhängt.

Ueber den Vorgang der Ausscheidung von festen Körpern aus Lösungen lassen sich folgende allgemeine Betrachtungen anstellen.

Die Temperatur, bei der überhaupt ein Körper sich löst, ist unbestimmt, dagegen sind diejenigen Temperaturen, bei denen ein bestimmter Salzgehalt in der Lösung vorhanden sein kann, meist nach unten (wenn nämlich die Löslichkeit mit steigender Temperatur zunimmt); hin und wieder nach oben, wenn dieselbe bei Temperaturerhöhung abnimmt, durch die sogen. Sättigungstemperatur, d. h. die Temperatur, bei der beim Abkühlen resp. beim Erwärmen eine Ausscheidung eintritt, bestimmt. Sie ist natürlich mit dem Salzgehalt veränderlich.

Oberhalb der Sättigungstemperatur ist die Lösung eines Körpers, dessen Löslichkeit mit der Temperatur wächst, ungesättigt, wird aber durch Verdampfen resp. Zufügen neuer Mengen Salzes gesättigt. In einzelnen Fällen wird sie auch durch Abkühlen übersättigt. Dann enthält sie mehr Salz, als sie unter normalen Verhältnissen enthalten kann.

Die Ausscheidung eines festen Körpers aus Lösungen in Flüssigkeiten, die innerhalb der Versuchsgrenzen erstarren, beim Abkühlen kann, je nach den Umständen, auf dreierlei Art geschehen, wenn wir übersättigte Lösungen ausschliessen.

1. Der Gehalt an Salz liegt oberhalb einer gewissen Grenze, dann scheidet sich Salz aus.

2. Der Gehalt liegt unter der betreffenden Grenze, es scheidet sich Wasser als Eis aus.

3. Der Gehalt ist ein ganz bestimmter. Es scheidet sich Lösungsmittel und Salz bei constanter Temperatur in constantem Verhältniss aus.

Bei Ammoniumnitrat gestalten sich z. B. die Verhältnisse folgendermaassen: Kühlt man Lösungen, die mehr oder weniger als 76·3 % Salz enthalten, allmählich

pour chaque température la composition centésimale de la liqueur etc. ETARD bezieht also seine Werthe auf 100 Gew.-Thle. der Lösung.

Digitized by Google

ab, so scheidet sich so lange Salz oder Eis aus, bis die Lösung die obige Concentration erreicht hat. Dies ist bei $-17·5°$ der Fall. Bei $-17·5°$ scheidet sich ein Gemisch von Salz und Eis aus, das, wie die Lösung, 76·3 % Salz enthält. Erst wenn alles erstarrt ist, kann eine weitere Abkühlung eintreten. Man hat geglaubt, dass die sich bei der niedrigsten vor dem vollkommenen Festwerden erreichten Temperatur abscheidenden Gemische bestimmte chemische Verbindungen darstellen. Das sind sie aber, da sie keine einfache stöchiometrische Zusammensetzung besitzen, nicht; so hat beim Ammoniumnitrat das Gemisch die Zusammensetzung $(NH_4)NO_3 + 5·82 H_2O$.

Man nennt diese Gemische Kryohydrate (GUTHRIE, Phil. Mag. (4) 49, pag. 1, 206, 266. 1875; (5) 1, pag. 49, 351, 446; 2, pag. 211. 1876; 6, pag. 35, 105. 1876; 18, pag. 22, 105. 1884; Beibl. 1, pag. 1; 2, pag. 544; 9, pag. 13.

Gerade ebenso wie Salzlösungen in Wasser verhält sich auch eine Lösung von Essigsäure in Wasser (RÜDORFF, POGG. Ann. 140, pag. 415. 1870); aus verdünnter Essigsäure scheidet sich Eis, aus concentrirter dagegen feste Essigsäure ab.

Ganz dasselbe, was für wässrige Lösungen gilt, gilt auch für solche in anderen Flüssigkeiten, die erstarren können.

Zur Bestimmung der Löslichkeit wendet man folgende Methoden an, deren Princip zunächst mitgetheilt sei.

Man erhitzt das Lösungsmittel mit einem Ueberschuss des Salzes unter stetigem Schütteln längere Zeit bei der betreffenden Temperatur. Hierauf trennt man die gesättigte Salzlösung von dem überschüssigem Salz und bestimmt, sei es durch Eindampfen, sei es durch eine Analyse, den Gehalt der Lösung an Salz. Die Hauptschwierigkeit liegt in dieser Trennung, da weder überschüssiges Salz mitgerissen werden darf, noch Wasser bei der Trennung verdampfen darf.

V. MEYER (1) verwendet dazu folgenden Apparat (ganz dieselbe Methohe ist später noch einmal von H. KÖHLER, DINGL. pag. 234, pag. 44. 1879, beschrieben worden). Die Lösung sammt den ungelösten Krystallen bringt man in eine Kugel, nachdem man sie bereits vorher in einem anderen Gefäss bei der gewünschten Temperatur möglichst gesättigt hergestellt hat. An den unteren Theil der Kugel ist ein Rohr angesetzt, das in den oben verengerten Theil eines Trichters mittelst eines Kautschukstöpsels eingesetzt ist. Ein eingeschliffener Glasstab gestattet, das Rohr zu verschliessen. Das Rohr des Trichters ist selbst durch einen Kautschukstöpsel in einen Kolben *K* eingesetzt. Durch letzteren geht noch ein zweites Rohr *r* in die Umgebung. Die Kugel sammt den mit ihr verbundenen Theilen befindet sich in einem Dampfmantel von der Temperatur, bei der man die Löslichkeit untersuchen will. Nachdem längere Zeit eine constante Temperatur erhalten worden ist, hebt man den Glasstab in die Höhe nnd öffnet dadurch den Zutritt zu dem mit einem Filter versehenen Trichter, durch den dann die Flüssigkeit in den Kolben *K* fliesst; die Luft entweicht aus *K* durch das mit einem Chlorcalciumrohr verbundene Rohr *r*. Nach der Filtration lässt man erkalten und analysirt.

Zu Bestimmungen über 100° benutzen W. A. SHENSTONE und W. A. TILDEN (2) den folgenden Apparat. Zwei an den Enden verschlossene, auf galvanischem Wege innen versilberte metallische Röhren konnten aneinander geschraubt werden. Die Dichtung wurde durch eine zwischengelegte Bleiplatte erzielt. In die eine Hälfte *A* des Rohres brachte man das Salz mit dem Wasser und legte darüber eine Scheibe von Platingaze. Vor die Oeffnung der anderen Hälfte *B* setzte man eine halbkreisförmige Silberplatte, welche dieselbe halb verschloss. Die beiden Hälften wurden sodann fest zusammengeschraubt und in einem Paraffinbade auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Nach vier bis fünf Stunden neigte man das Rohr langsam, sodass *A* gehoben wurde und die Lösung durch die Gaze nach *B* hinüberfloss, während das ungelöste Salz hinter ihr liegen blieb. War die Lösung übergeflossen, so wurde das Rohr um seine Achse so herumgedreht, dass die Silberplatte die Flüssigkeit verhinderte, von dem zurückbleibenden Salz fortzufliessen. Dann enthielt nur *B* die Lösung und das Rohr wurde aus dem Bade sorgfältig herausgehoben und abkühlen gelassen.

Der Wasserdampf, welcher den nicht von Salz und Lösung erfüllten Raum einnimmt, ist zu vernachlässigen.

Zu Messungen bei hohen Temperaturen brachte ETARD (3) eine gesättigte Salzlösung mit einem Ueberschuss von krystallisirtem Salz in eine Röhre von hartem Glas. Sie ist am Ende zu einer Spitze ausgezogen, in der Mitte zusammenfallen gelassen und dort unter einem Winkel von 45° gebogen. Man schmilzt die Spitze zu, erhitzt bis zu der gewünschten Temperatur und neigt dann das Rohr so, dass die Lösung aus dem einen Schenkel in den andern fliesst, in dem ersten aber das Salz zurückbleibt. Die Lösungen werden dann analysirt.

G. A. RAUPENSTRAUCH (4) erhält seine Lösungen innerhalb eines grossen Thermostaten in beständiger Bewegung, dazu dient ein mit mehreren Ringen zur gleichzeitigen Aufnahme verschiedener Gefässe versehener Schlitten, welcher durch einen Gasmotor in verschieden schnelle, auf- und abgehende Bewegung versetzt wird. Um eine Controle zu haben, werden zweckmässig zwei Bestimmungen ausgeführt. Das Lösungsmittel wird einmal mit einem Ueberschuss des Salzes bei niederer Temperatur zusammengebracht, und im Luftbad unter Schütteln auf die gewünschte Temperatur gebracht. Andererseits wird bei höherer Temperatur eine gesättigte Lösung hergestellt, welche man ebenfalls unter Schütteln auf die betreffende Temperatur abkühlen lässt; nach ungefähr anderthalbstündigem Schütteln ergeben sich nach beiden Methoden die gleichen Löslichkeitszahlen.

M. ENGEL (5) kürzt den Ausscheidungsprocess wesentlich dadurch ab, dass er durch die Lösung einen ganz langsamen Luftstrom gehen lässt und zwar ca. 24 Stunden lang. Dabei ist es zweckmässig, auch in den oberen Theil des Gefässes, etwa eine mit der Lösung gefüllte Flasche, in einem Platinnetz Krystalle des betreffenden Körpers einzuhängen. Als Gefäss dient eine Flasche, diese wird mit einem Kautschukstöpsel verschlossen, durch den zwei Röhren gehen, die eine, die Luft zuführende, reicht bis zum Boden, die andere, welche dieselbe fortführt, ist bündig mit dem Stöpsel abgeschnitten.

J. L. ANDREAE (6) bringt überschüssiges Salz mit Wasser in einer wohlverschlossenen verticalen Flasche zusammen, die mehrere Stunden um eine horizontale Achse rotirt, und analysirt dann die Lösung.

Die Löslichkeit von Substanzen, bei denen diese mit steigender Temperatur abnimmt, kann man dadurch bestimmen, das man immer verdünntere Lösungen derselben bis zu einer beginnenden Trübung, event. in zugeschmolzenen Röhren erhitzt (7). Dies ist freilich dann nicht möglich, wenn sich das Salz in schwer erkennbaren krystallinischen Blättchen ausscheidet.

Die Löslichkeit von zwei Flüssigkeiten in einander (8) bestimmt man nach der eben angegebenen Methode, abgewogene Mengen der betreffenden Flüssigkeiten werden in zugeschmolzenen Glasröhren in einem Wasserbade erwärmt, bis der Inhalt klar wird. Dann lässt man abkühlen und bestimmt den Moment der ersten Trübung am Thermometer. Da hierbei stets eine Trübung und keine krystallinische Abscheidung eintritt, so ist die Methode stets verwendbar.

Eine Reihe von Substanzen zeigt die Eigenthümlichkeit, dass sie sich nur äusserst langsam aus ihren Lösungen abscheiden. Hierher gehören (9) die folgenden, die nach T Tagen P Grm. Substanz in 100 Cbcm. enthielten: Bariumnitrosulfobenzolat ($T = 5$, $P = 5{\cdot}084$; $T = 26$, $P = 4{\cdot}616$); Bariumbromsulfobenzolat ($T = 5$, $P = 5{\cdot}764$; $T = 28$, $P = 3{\cdot}117$); Bleibromsulfobenzolat ($T = 6$, $P = 6{\cdot}23$; $T = 19$, $P = 5{\cdot}464$).

V. MEYER hat auch bei Lösungen von derartigen Körpern dadurch gute Resultate erhalten, dass er sie, nachdem sie in einem warmen Wasserbade gesättigt sind, in Reagirgläsern in ein geräumiges Wasserbecherglas von der gewünschten Temperatur eintaucht, mit scharfkantigen Glasstäben, bis sie sich abgekühlt haben, heftig umrührt und dann noch einige Stunden stehen lässt; man erhält dann die-

Digitized by Google

selben Werthe, wie wenn man tagelang wartet, wobei man doch nicht sicher ist, dass eine vollkommene Abscheidung eingetreten ist.

In Folge dessen, dass aus erwärmten Lösungen sich das Salz oft nur sehr langsam abscheidet, sind meist mehr oder weniger übersättigte Lösungen als gesättigte angesehen worden, woraus sich die ungeheuren Abweichungen zwischen den Angaben der einzelnen Beobachter erklären. Andererseits geht bei Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur die Lösung so langsam vor sich, dass man nicht sicher ist, nicht eine ungesättigte Lösung zu analysiren. Bei hohen Temperaturen findet durch die durch die Erwärmung selbst bedingten Convectionsströme eine viel vollkommenere Mischung und schnellere Lösung statt. Als die genauesten älteren Messungen sieht M. Engel (10) diejenigen von Gay Lussac an, dann kommen die von Mulder, dann die von Kremer und endlich die von Poggiale. Wie weit die Zahlen auseinanderliegen, zeigen folgende Werthe.

100 Thle. Wasser lösen bei 0°

15·5 (Mulder) — 18·20 (Poggiale) von $CuSO_4$,
49·3 (Mulder) — 64·37 (Poggiale) von $CaCl_2$,
7·9 (Mulder) — 15·8 (Tobler) von $FeSO_4$.

Aber nicht nur einzelne Werthe unterscheiden sich von einander, sondern der ganze Verlauf der Curven, welche die Beziehung zwischen Temperatur und gelöster Menge ausdrücken, ist bei den verschiedenen Beobachtern ein verschiedener.

Die Abhängigkeit zwischen Löslichkeit L und Temperatur T stell man entweder durch Interpolationsformeln von der Form

$$L = a + bt + ct^2 + dt^3$$

dar, und geht in der Reihenentwicklung soweit fort, bis eine hinlängliche Uebereinstimmung mit den Beobachtungen erzielt ist. In einzelnen Fällen stellt man zwei Formeln auf, etwa

$$L = a + bt + ct^2 \text{ und } L_1 = a_1 + b_1 t_1 + c_1 t_1^2,$$

die für verschiedene Temperaturintervalle gelten; man thut dies besonders in dem Fall, wo Unstetigkeiten in der Löslichkeit vorhanden sind. Steigt die Löslichkeit mit der Temperatur, wie dies meist der Fall ist, so ist b positiv, nimmt sie ab, so ist b negativ, nimmt sie erst ab und dann zu, so ist b negativ und c ist positiv und hat einen ziemlich grossen Werth.

Wächst die Löslichkeit proportional der Temperatur, so reducirt sich die Formel auf die beiden ersten Glieder.

$$L = a + bt.$$

Nordenskjöld (11) leitet eine andere Formel ab. Er geht von der Anschauung aus, dass die bei einer bestimmten Temperaturerhöhung eintretende Zunahme des Salzgehaltes proportional ist der bereits vorhandenen Salzmenge, d. h., dass $dS = Sbdt$.

Dies liefert $lgS = a \pm bt$.

Dieser Ausdruck genügt den Beobachtungen nicht vollständig, desshalb erweitert ihn Nordenskjöld zu $lgS = a + bt + ct^2$.

In vielen Fällen werden durch derartige Gleichungen die Beobachtungen vorzüglich wiedergegeben.

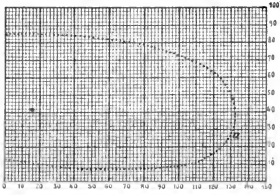
Setzt sich, wie Etard u. A. meinen, die Curve (s. unten) für die Löslichkeitsgrösse resp. -zahl aus gradlinigten Theilen zusammen, die durch krumme Stücke verbunden sind, so genügt die Angabe der Constanten a, b, a_1, b_1 in den verschiedenen Gleichungen

$$s = a + bt, \quad s = a_1 + b_1 t_1,$$

Digitized by Google

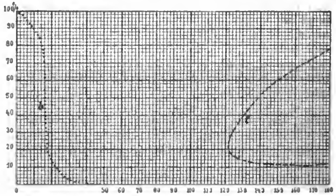
nebst der Angabe des Bereiches, in dem sie gelten, sowie die Angabe einiger Punkte auf den unregelmässigen Theilen; aus der Definition von Löslichkeitszahl und -grösse folgt aber, dass, wenn für eine derselben eine lineare Beziehung mit der Temperatur stattfindet, dass das für die andere nicht möglich ist.

Graphisch stellt man die Abhängigkeit zwischen Löslichkeit und Temperatur einmal in der Weise dar, dass man als Abscissen die Temperaturen, als Ordinaten die Löslichkeiten aufträgt, die Curven lassen dann den Gang der Erscheinung ohne weiteres übersehen. Erreicht die Curve etwa an irgend einer Stelle ein Maximum, so sagt das aus, dass die Löslichkeit erst steigt, und dann wieder abnimmt (s. Curven weiter unten).



(Ch. 226.) *a* Isobutylalkohol.

Eine andere Art der graphischen Darstellung, die besonders für solche Körper sehr anschaulich ist, die sich gegenseitig in beschränktem Maasse mischen, wie etwa Wasser und Aether, ist die folgende: Man trägt auf der Abscissenachse die Temperaturen auf, auf der Ordinatenachse die Procentgehalte einer der benutzten Flüssigkeiten. Die entsprechende Curve stellt dann die gegenseitige Löslichkeit eines gegebenen Flüssigkeitspaares *A B* bei verschiedenen Temperaturen dar. Jeder Temperatur entsprechen zwei Punkte, der eine entspricht der Lösung von *A* in *B*, der andere von *B* in *A*.



(Ch. 227.) *b* Triäthylamin. *c* Diaethylamin.

Auf diese Weise geben die beistehenden Curven die Zusammensetzung der Lösungen in Wasser wieder und nicht die Löslichkeit, wenn wir darunter die Mengen gelöster Substanz in 100 Thln. des lösenden verstehen. Normal verhält sich das Toluol. Bei Temperaturen jenseits des Umkehrpunktes der Curve sind die Substanzen in jedem Verhältniss mit einander mischbar, da bei ihm die Zusammensetzung der beiden sich bildenden Lösungen gleich ist. Die Curve *a* zeigt ferner in Folge des Herabsteigens des unteren Theiles an, dass mit zunehmender Temperatur der Gehalt einer wässrigen Lösung von Butylalkohol in Wasser abnimmt, um später wieder zu steigen.

Digitized by Google

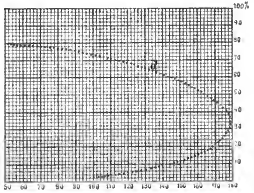
Würden die Curven ihre convexe Seite nach links kehren, wie dies bei dem Dimethylamin in der That der Fall ist, so würde unterhalb einer bestimmten Temperatur eine vollkommene Mischung eintreten, bei höheren aber eine fortschreitende Abnahme der wechselseitigen Löslichkeit. Auf die Curve *e* kommen wir weiter unten zu sprechen.

Die Löslichkeit kann innerhalb sehr weiter Grenzen variiren. Wir besprechen die hauptsächlich gefundenen Resultate.

Substanzen, die z. B. eine sehr grosse Aenderung in ihrer Löslichkeit mit der Temperatur zeigen, sind:

Kaliumfluorzirkonat. Es löst sich bei 2° in 128, bei 15° in 71, bei 100° in 4 Thln. Wasser.

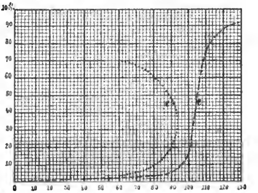
Natriumtrimolybdat. 100 Thle. Wasser lösen bei 20° 3·878 Thle., bei 100° 137 Thle. Salz.



d Toluol. (Ch. 228.)

Bezeichnet man als Löslichkeit die Menge wasserfreien Salzes in 100 Thln. Lösung und stellt dies graphisch als Funktion der Temperatur dar, so ergiebt sich nach Etard (12), dass stets für jedes Salz innerhalb eines gewissen Intervalles die Löslichkeitsgrösse durch eine Gerade, die mit der Temperaturachse verschiedene Winkel bildet, dargestellt wird. Sie scheint den normalen Löslichkeitserscheinungen zu entsprechen für einen gewissen Gleichgewichtszustand zwischen dem Wasser und dem, sei es als Hydrat oder Anhydrid, gelösten Salze.

Mit steigender Temperatur tritt aber ein Moment ein, wo der anfängliche Gleichgewichtszustand nicht mehr bestehen kann; die Gerade verwandelt sich in eine krumme Linie, an die sich bei einem neuen Gleichgewichtszustand eine neue Gerade anschliesst. Bei Salzen, die mehrere Hydrate bilden, kann sich diese Störung zweimal wiederholen, und da dieselbe sich nicht momentan geltend macht, so wäre es möglich, dass man für gewisse Salze nur eine krumme Linie erhielte, doch hat Etard dies nie beobachten können.



e ... feste, *e* - - - flüssige Salicylsäure. (Ch. 229.)

Da die meisten Salze, welche auf ihre Löslichkeit untersucht sind, Hydrate bilden, die ihr Wasser zwischen + 20° und + 100°, also zwischen den gewöhnlichen Beobachtungsgrenzen verlieren, so ist es nicht überraschend, dass an diesen Salzen eine gekrümmte Löslichkeitscurve gefunden wurde.

Indess ist es Etard gelungen, wenn er bei Salzen, welche Curven ohne gerad-

Digitized by Google

linigte Verlängerung oder mit einem asymptotischen Annähern an solche zeigten (Alaun, $HgCl_2$, $Ba(NO_3)_2$), einige Versuche bei weiter abliegenden Temperaturen anstellte, die geraden Stücke aufzufinden.

Dieses Ergebniss hat ETARD bei allen Salzen bestätigt gefunden, die er theils selbst untersucht hat oder für die er die Angaben älterer Forscher umgerechnet hat. So für $CaCl_2$, $SrCl_2$, $BaCl_2$, $NiCl_2$, $CoCl_2$, $MnCl_2$, $CuCl_2$, $CdCl_2$, $ZnCl_2$, $MgCl_2$, $FeCl_2$, $CaBr_2$, $SrBr_2$, $BaBr_2$, $NiBr_2$, $CoBr_2$, $FeBr_2$, $MnBr_2$, $MgBr_2$, $ZnBr_2$, $CdBr_2$, CaJ_2, SrJ_2, BaJ_2, NiJ_2, CoJ_2, FeJ_2, MnJ_2, ZnJ_2, CdJ_2 (von ihm selbst bestimmt), KNO_3, $NaNO_3$, $NaClO_3$, $NaBrO_3$, $NaJO_3$, KCl, NaCl, $ZnSO_4$, $MgSO_4$.

Für die Haloidsalze des Kaliums und Natriums liegen von COPPET (13) Versuche vor, die, bei sehr niedrigen Temperaturen einsetzend, bis zu sehr hohen Temperaturen aufsteigen. Innerhalb eines gewissen Bereiches lässt sich die Löslichkeit S (die als wasserfrei angenommene Salzmenge in 100 Thln. Wasser) durch gerade Linien darstellen.

KCl: $S = 28{\cdot}51 + 0{\cdot}2837\,t$ (von $-11{\cdot}0$ bis $+109{\cdot}60°$)
KBr: $S = 54{\cdot}43 + 0{\cdot}5128\,t$ („ $-13{\cdot}4$ „ $+110{\cdot}0°$)
KJ: $S = 126{\cdot}23 + 0{\cdot}8088\,t$ („ $-22{\cdot}65$ „ $+120°$)
NaBr: $S = 110{\cdot}34 + 0{\cdot}1075\,t$ („ $+44{\cdot}1$ „ $+114{\cdot}3°$)
NaJ: $S = 264{\cdot}19 + 0{\cdot}3978\,t$ („ $+64{\cdot}7$ „ $+138{\cdot}1°$)
NaCl: $S = 34{\cdot}359 + 0{\cdot}0527\,t$ („ $+20{\cdot}0$ „ $+109{\cdot}73°$)

Wie man sieht, gelten die linearen Gleichungen bei den Kaliumsalzen von den niedrigsten Temperaturen an, bei den Natriumsalzen aber erst von relativ hohen.

Einige Zahlen bei dem Bromid und Jodid mögen dies für letztere deutlicher zeigen:

t	− 20	− 10	0	+ 10	+ 20	+ 30	+ 40	+ 50	+ 60
NaBr: S	71·4	75·1	79·5	84·5	90·3	97·3	105·8	116·0	
NaJ: S	—	152·8	158·7	168·6	178·7	190·3	205·1	227·8	256·8

Während oberhalb 44° der Aenderungscoefficient für NaBr 0·1075 ist, ist er zwischen − 20° und + 40° ca. 0·5, für NaJ ist er oberhalb 64° 0·398 ca., zwischen − 10° und + 60° 1·5 ca und ändert sich mit der Temperatur.

Beim NaCl ist zwischen − 14° und 0° ebenfalls die Aenderung sehr gross. Für Chlornatrium sind natürlich, da dasselbe sehr oft untersucht wird, noch viele Interpolationsformeln aufgestellt worden.

ETARD (14) stellt etwas andere Gleichungen als COPPET auf, indem er die Löslichkeitsgrösse zu Grunde legt, auch hier zeigen sich Knicke.

Für $CaCl_2$ giebt er folgende Gleichung:

$CaCl_2$ (− 18° bis + 6°), $S = 32 + 0{\cdot}2148\,t$; (50° bis + 170°), $S = 54{\cdot}5 + 0{\cdot}0755\,t$.

Zwischen + 6° und 48° ändert die Curve ihre Richtung.

Die Zersetzung des Hydrates $CaCl_2 + 6H_2O$ geht eben in dem ganzen Intervall von + 6° bis 49° vor sich; innerhalb desselben findet auch leicht ein Krystallisiren statt, nicht so bei höheren Temperaturen.

ETARD denkt sich hier die zunehmende Löslichkeit durch eine Art Dissociation bedingt, indem mit wachsender Temperatur Wasser sich abscheidet. Dass in der That Lösungen von Chlorcalcium bei niederen Temperaturen wasserentziehend wirken, zeigt er daraus, dass Chlorkobalt- und Chlornickellösungen bei Zusatz von Chlorcalciumlösungen blau und gelb wie beim Erhitzen werden, ebenso wirkt Chlormagnesium, nicht aber Chlorzink.

Wir betrachten jetzt die Salze mit bei **Temperatursteigerung abnehmender Löslichkeit.**

Während im Allgemeinen mit steigender Temperatur die Löslichkeit zunimmt, so existiren doch eine Reihe von Salzen, bei denen zunächst wohl eine Zunahme

Digitized by Google

eintritt, der dann aber nachher eine Abnahme folgt, während bei anderen Salzen nur eine Abnahme zu beobachten ist. Wir besprechen einige derselben.

Natriumsalze. Natriumsulfat (Löslichkeitszahl).

$Na_2SO_4 + 10H_2O$:	$t = 0$	10	20	30	34					
	12·16	23·04	58·35	184·09	412·22					
Na_2SO_4:	$t = 20$	30	40	50	60	70	80	90	100	
	52·76	50·37	48·8	46·7	45·3	44·4	43·7	43·1	42·5	

Für dasselbe Salz fanden W. A. Tilden und W. A. Shenstone (15) folgende Werthe (die Zahlen sind die in 100 Thln. Wasser gelösten Theile des wasserfreien Salzes (Löslichkeitszahl):

0°	34°	100°	120°	140°	160°	180°	230°
5	55	42·7	41·95	42·00	42·9	44·25	46·4.

Die Löslichkeit nimmt also hier zu von 0 bis 34° (Schmelzpunkt von $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), dann ab bis 120°, von 120° bis 140° ist kaum eine Aenderung bemerkbar, dagegen tritt von 160° an wieder eine beträchtliche Zunahme ein.

Ganz analog dem Natriumsulfat verhält sich auch das Natriumselenat (16), ebenso das Natriumchromat $Na_2CrO_4 + 10H_2O$, das Natriummolybdat.

Bei dem Natriumcarbonat steigt die Löslichkeit bis zu 36°.

Calcium-, Barium-, Strontiumsalze. Eine mit steigender Temperatur abnehmende Löslichkeit zeigen sehr viele anorganische und organische Calciumsalze, während dies bei den entsprechenden Strontium- und Bariumsalzen nicht immer der Fall ist.

Es bezeichnet s die Anzahl Theile Wasser, die bei $t°$ zur Lösung von 1 Thl. Salz nöthig sind.

Calciumhydroxyd. Schon Dalton zeigte, dass Kalk in heissem Wasser weniger löslich ist als in kaltem, ein Resultat, das später Phillips (Annals of Philosophy, Bd. 1, pag. 107. 1823) bestätigte. Maden (19) giebt für die Wassermengen, welche zur Auflösung von 1 Thl. CaO bei den betreffenden Temperaturen nöthig sind,

bei 0°	763 Thle. Wasser		bei 40°	934 Thle. Wasser	
„ 5°	769 „	„	„ 50°	1020 „	„
„ 10°	781 „	„	„ 60°	1136 „	„
„ 15°	787 „	„	„ 70°	1250 „	„
„ 20°	794 „	„	„ 80°	1370 „	„
„ 25°	833 „	„	„ 90°	1587 „	„
„ 30°	862 „	„	„ 99°	1667 „	„

Calciumsulfat. Hierfür fand Marignac (Ann. chim. phys. 15, pag. 279. 1874):

t 0	18	24	32	38	41	53	72	86	99
s 525	488	479	470	466	468	474	495	528	571

Der Gyps hat demnach bei 35° ein Löslichkeitsmaximum, das auch Poggiale beobachtet hatte.

Raupenstrauch (20) stellt für die Löslichkeitszahl S folgende Formeln auf:

$CaSO_4$ von 0° bis 32°

$$S = 0\cdot1771 + 0\cdot00187162\ (t - 0\cdot8) - 0\cdot0_4247095\ (t - 0\cdot8)^2;$$

von 38° an

$$S = 0\cdot2117 - 0\cdot0_3192371\ (t - 38\cdot8) - 0\cdot0_4100029\ (t - 38\cdot8)^2.$$

Zu beachten ist, dass das Strontiumhydroxyd (21) kein Löslichkeitsmaximum besitzt, für die Löslichkeitszahlen s von SrO ergab sich

t	0	20	40	50	65	75	85	101·2
s	0·35	0·69	1·48	2·13	3·74	5·29	9·08	19·34

Bei dem Strontiumsulfat nimmt dagegen die Löslichkeit von 0° bis 100° ab.

Fettsaure Salze. Für die Löslichkeitszahlen ergeben sich hier bei Kalk- und Baryum-Salzen die folgenden Werthe (22):

Temp.	Ameisens. Kalk	Ameisens. Baryt	Essigs. Kalk	Essigs. Baryt	Propions. Kalk	Propions. Baryt
0°	16·272	27·757	38·115	57·949	41·321	47·984
20°	16·872	30·109	34·757	68·937	39·207	54·822
40°	17·371	34·808	33·938	75·634	37·721	60·413
60°	17·770	38·970	33·375	77·959	37·429	64·757
80°	18·069	39·709	70·786	35·938	38·898	67·854

Digitized by Google

Isovaleriansaurer Kalk $S = 18{\cdot}429 + 0{\cdot}1051\ (t - 0{\cdot}2) - 0{\cdot}001091\ (t - 0{\cdot}2)^2$,
Isobuttersaurer Kalk $S = 20{\cdot}383 + 0{\cdot}08061\ (t - 1) + 0{\cdot}0_3 6522\ (t - 1)^2$,
Methyläthylessigsaurer Kalk $S = 28{\cdot}982 + 0{\cdot}3319\ (t - 0{\cdot}6) - 0{\cdot}004417\ (t - 0{\cdot}6)^2$.

Man ersieht aus denselben, dass in dem untersnchten Temperaturintervall die Bariumsalze wohl Unregelmässigkeiten im Gang der Curven zeigen, so werden aus convexen gegen die Abscissenaxe concave etc., dass sie aber keine Maxima oder Minima besitzen, während dies bei den Kalksalzen mit Ausnahme des Formiates der Fall ist. Letzteres besitzt überhaupt eine ausnehmend kleine Aenderung der Löslichkeit mit der Temperatur, so dass auch hier das erste Glied der Fettsäurereihe eine exceptionelle Stellung einnimmt.

Für den isobuttersauren Kalk liegt folgende sehr ausführliche Beobachtungsreihe von O. Hecht (Lieb. Ann. 213, pag. 65. 1882; Beibl. 6, pag. 63) vor. S bezieht sich auf die Verbindung $Ca(C_4H_7O_2)_2$, S_1 auf $Ca(C_4H_7O_2)_2 + H_2O$.

t	S	S_1	t	S	S_1	t	S	S_1	t	S	S_1
0°	19·40	21·38	30°	16·67	18·33	55°	15·20	16·69	80°	15·00	16·47
5°	18·94	20·86	35°	16·27	17·83	60°	15·05	16·53	85°	15·04	16·51
10°	18·48	20·35	40°	15·92	17·49	65°	15·00	16·47	90°	15·10	16·58
15°	18·02	19·84	45°	15·64	17·18	70°	15·00	16·47	95°	15·30	16·80
20°	17·56	19·32	50°	15·39	16·90	75°	15·00	16·47	100°	15·81	17·37
25°	17·11	18·32									

Die Löslichkeit zeigt ein Minimum bei etwa 65°; von 0 bis 65° nimmt sie allmählich ab, zwischen 65 und 82° ist sie fast constant, von 82 bis 100° nimmt sie etwas schneller zu, als sie vorher abgenommen hat. Diese Resultate bestätigen frühere von Lieben, Chevreuil und Grünzweig.

Löslichkeitsminima besitzen nach A. H. Allen (Chem. News. 57, pag. 236. 1888) ferner das normale Butyrat, das normale Valerat, das Isooctat, das Citrat, das Benzoat.

Calciummalate (20). Bezogen auf wasserfreies Salz, ergeben sich für saure, $Ca(C_4H_5O_5)_2$, und neutrale Salze, $Ca(C_4H_4O_5)$, folgende Werthe von S:

$Ca(C_4H_5O_5)_2$	t	15	17	45	57	68	78°					
	S	1·287	1·386	8·514	32·236	13·127	7·437					
$Ca(C_4H_4O_5)$	t	15	45	58	65	67	69	69	72	75	80	86°
	S	0·839	0·711	0·566	0·600	0·612	0·628	0·628	0·663	0·643	0·724	0·737

Bei ersterem Salz steigt erst die Löslichkeit rasch bis gegen 60° und nimmt dann schnell wieder ab; es rührt dies von einer Zersetzung des sauren Calciummalats in neutrales Salz und freie Aepfelsäure her.

Bei dem zweiten Salz nimmt erst die Löslichkeit bis 60° ab, um dann wieder zu steigen; es rührt dies daher, dass das äpfelsaure Salz bei gewöhnlicher Temperatur mit 3 Mol. Wasser, aus warmer Lösung mit 1 bis 2 Mol. krystallisirt.

Calcium- und Bariumsalze der Oxalsäurereihe (21) liefern folgende Werthe von S:

t	Malons. Calcium	Malons. Barium	Bernsteins. Calcium	Bernsteins. Barium	Isobernsteins. Calcium	Isobernsteins. Barium
0°	0·28	0·14	1·12	0·42	0·52	1·88
10°	0·32	0·17	1·22	0·43	0·52	2.85
20°	0·36	0·21	1·27	0·41	0·51	3·61
30°	0·39	0·24	—	0·39	0·50	4·18
40°	0·42	0·26	1·17	0·36	0·47	4·54
50°	0·44	0·28	1·02	0·33	0·44	4·70
60°	0·45	0·30	0·89	0·30	0·39	4·65
70°	0·47	0·31	0·76	0·27	0·34	4·41
80°	0·47	0·32	0·65	0·23	0·27	3·96

Die Löslichkeitscurve des malonsauren Calciums ist fast eine Gerade, die des Bariumsalzes läuft der des Calciumsalzes fast parallel. Die Curve für das bernsteinsaure Calcium ist eine bis

Digitized by Google

24° gekrümmt aufsteigende Linie, die ihre concave Seite den Abscissen zukehrt, von 41° an bildet sie eine abfallende, etwas gekrümmte Linie. Die Löslichkeit des bernsteinsauren Bariums steigt bis zu ca. 12°, von 24° an nimmt sie stetig ab; die des isobernsteinsauren Calciums steigt von 0 bis 10° sehr schwach an und sinkt dann; die des entsprechenden Bariumsalzes steigt bis 50° an, von 55° an nimmt sie ab. Hier zeigen also auch die Bariumsalze Anomalien. RAUPENSTRAUCH hat auch Interpolationsformeln gegeben.

Auch viele Zinksalze verhalten sich ebenso:

Die Löslichkeit des isobuttersauren Zinks (17) nimmt mit der Temperatur beträchtlich ab. Das normale Salz scheint zwischen 0 und 100° ein Minimum der Löslichkeit zu besitzen, während bei 0 und 100° dieselbe nahezu gleich ist.

Von xylidinsaurem Zink (18) lösen 100 Thle. Wasser bei 0° 36 Thle., bei 100° 0·735, bei 130° etwa 0·5 Thle.

Will man diese abnormen Löslichkeitsverhältnisse aus dem Uebergang eines wasserhaltigen Salzes in ein wasserfreies erklären, so wäre dies der erste Fall, wo ein wasserhaltiges Salz sich in einer Lösung befände, welches nicht in festem Zustande gewonnen werden kann, da es sich schon unter dem Erstarrungspunkte seiner gesättigten Lösung dissociirt.

Sehr viele Sulfate ausser dem Natriumsulfat, zeigen ein Maximum der Löslichkeit (s. w. u.).

Man kann annehmen, dass die Aenderung der Löslichkeit mit der Temperatur durch zwei Momente hervorgerufen wird.

1. Die Molekularkräfte ändern sich in Folge der durch die Wärmeausdehnung geänderten Entfernung der Theilchen.

2. Die Löslichkeitsänderung ist durch einen spec. Einfluss der Wärme bedingt.

Für die meisten Salze nimmt aber mit einer Volumenabnahme durch Druck die Löslichkeit zu, mit einer Dilatation ab. Eine Ausnahme ist nur für NH_4Cl constatirt, der sich vielleicht noch die mit Dilatation löslichen NH_4Br, NH_4J, $MgCl_2 + 6\,aq$ und Weinsäure anschliessen. Bei allen Salzen ausser diesen müsste also bei einer Temperaturerhöhung aus einer gesättigten Lösung Salz ausfallen, wenn nur die Molekularkräfte die Löslichkeit bedingten. Man muss daher annehmen, dass der Einfluss der molekularen Anziehungskräfte durch den spec. Einfluss der Wärme überwogen wird.

Wahrscheinlich ist nun freilich, dass die Volumenänderungen durch die Wärme und den Druck nicht ohne Weiteres parallelisirbar sind. Thut man dies aber doch, so kann man den Einfluss, den die Wärme allein auf die Löslichkeit hat, berechnen, da man den auf die mechanischen Volumenänderungen kommenden kennt. So ergiebt sich, dass wenn die Zunahme der Löslichkeit durch Wärme das x-fache der wirklichen Zunahme der Löslickkeit ist, x folgende Werthe hat bei:

Alaun $x = 1{\cdot}107$, Na_2SO_4 $x = 1{\cdot}016$, $NaCl$ $x = 4{\cdot}8$, NH_4Cl $x = 0{\cdot}596$.

Es würde also, wenn die Molekularkräfte bei den ersten drei Salzen nicht dem Einfluss der Wärme hinderlich wären, die thermische Löslichkeitsänderung beträchtlich grösser beobachtet werden. Die sehr kleine Löslichkeitsänderung bei Chlornatrium erklärt sich daraus, dass die Löslichkeitsabnahme in Folge der Molekularkräfte fast sich mit der Löslichkeitszunahme durch die Wärme aufhebt. Die beiden ersten Salze dürften in der Lösung bei der Erwärmung Wasser verlieren, ersteres ist ja sogar in derselben wohl dissociirt enthalten.

Zahlreiche theoretische Betrachtungen sind angestellt worden, um die Aenderungen der Löslichkeit mit der Temperatur mit den beim Lösen auftretenden Wärmetönungen etc. in Zusammenhang zu bringen. Eine Besprechung derselben ist aber erst bei Thermochemie möglich.

Abhängigkeit der Löslichkeit vom Druck.

Wie bei constantem Druck die Löslichkeit sich mit der Temperatur ändert, so ändert sie sich auch bei constanter Temperatur mit dem Druck.

Digitized by Google

Untersuchungen in dieser Richtung sind angestellt von SORBY, MÖLLER und F. BRAUN (28).

Der letztere hat folgende Gleichung entwickelt:

$$\varepsilon(J\lambda - p\nu\varphi) = T\nu\eta\varphi.$$

Hier ist φ das specifische Volumen des Salzes, ε die Masse Salz, welche sich bei constanter Temperatur in 1 Grm. unter dem Drucke p gesättigter Lösung durch die Druckzunahme 1 weiter löst. Positives ε bedeutet Zunahme der Löslichkeit mit wachsendem Druck. $\nu\varepsilon\varphi$ ist die Volumänderung in Cubikcentimetern, welche das Gemisch von Salz und nahezu gesättigter Lösung erleidet, wenn die Salzmenge ε in Lösung übergeht und die Lösung dadurch gesättigt wird. Positives ν bedeutet Dilatation, ν ist eine reine Zahl. η ist die Masse Salz, die sich bei constantem p in 1 Grm. bei der Temperatur t gesättigter Lösung weiter löst durch eine Temperatursteigerung von 1°. Positives η bedeutet Zunahme der Löslichkeit mit steigender Temperatur. λ ist die Wärmemenge, welche gebunden wird, wenn 1 Grm. Salz von nahezu gesättigter Lösung aufgenommen und dieselbe dadurch in gesättigte übergeführt wird. Die äussere Arbeit ist dabei vernachlässigt. T ist die absolute Temperatur.

In obiger Gleichung ist $\lambda - \frac{p\nu\varphi}{J} = \Lambda$ die latente Lösungswärme mit Einschluss der äusseren Arbeit, wie sie beim Drucke p direkt beobachtet wird.

Betrachtet man Stoffe, deren Löslichkeit mit der Temperatur wächst ($\eta > 0$), so ergiebt sich folgendes:

1. Stoffe, die sich mit Wärmeverbrauch in ihrer nahezu gesättigten Lösung auflösen und dabei Contraction bewirken, lösen sich durch gesteigerten Druck stärker. Dies Resultat bestätigt sich am Chlorammonium.

2. Stoffe, bei welchen entweder das Vorzeichen der obigen Wärmetönung oder dasjenige der Volumänderungen das entgegengesetzte ist, fallen durch Drucksteigerung theilweise aus. Dies bestätigt sich bei Chlornatrium, Alaun und Natriumsulfat.

Einfluss des Aggregatzustandes auf die Löslichkeit.

Fällt der Schmelzpunkt einer festen Substanz innerhalb der Lösungstemperatur, so zeigt sich bei ihm keine sprungweise Aenderung der Löslichkeit. Sie ändert sich über und unter dem Schmelzpunkt stetig.

So ist es z. B. für Wallrath, Paraffin, feste Fettsäuren, gelöst in Alkohol, die noch unter dem Siedepunkt des Alkohols schmelzen.

GAY-LUSSAC hatte geglaubt, dass der Aggregatzustand keinen Einfluss auf die Löslichkeit ausübe. Neuere Versuche von ALEXEJEW (WIED. Ann. 28, pag. 305. 1788) haben diese Ansicht für gewisse Substanzen widerlegt.

Erhitzt man feste Salicyl- oder Benzoesäure mit Wasser, so zeigt sich zunächst bis ca. 100° eine zunehmende Löslichkeit, während die Säure fest bleibt. Ueber einer bestimmten Temperatur wird dieselbe aber unter Wasseraufnahme flüssig und löst sich in schnell steigendem Maasse in dem Wasser. Kühlt man nun ab, so scheidet sich auch bei Temperaturen unterhalb des eben erwähnten Verflüssigungspunktes flüssige Substanz ab. Die in Lösung bleibende Menge ist aber sehr viel grösser als die bei Lösung der festen vorhandene, es tritt dies an den obigen Curven deutlich hervor.

Eine nach der gewöhnlichen Methode bereitete Lösung von Salicylsäure enthält bei 80° 2·4 §, eine Lösung aber, die vorher auf 100° erhitzt worden ist, 8 §.

Verfolgen wir das Verhalten der Benzoesäure in Berührung mit Wasser, so

Digitized by Google

sehen wir, dass bei 98° dieselbe unter Wasser schmilzt, die Löslichkeitskurve wird bei dieser Temperatur unterbrochen, an ihre Stelle tritt die der flüssigen, bis der Procentgehalt auf 70 gestiegen ist,. dann setzt die Curve des festen Körpers wieder ein. Analog verhalten sich Phenol und Metanitrobenzoesäure. Wir haben also hier zwei singuläre Punkte. Bei diesen fallen die Löslichkeiten des festen und flüssigen Körpers zusammen, bei einem derselben liegt auch der Schmelzpunkt des Körpers unter Wasser.

Vergleicht man die Schmelzpunkte eines Salzes in seinem Krystallwasser, d. h. die Temperaturen, bei denen ein oder mehrere Moleküle Wasser aus dem Salz austreten mit den Löslichkeiten S der betreffenden Salze, so entsprechen sich bei allen Temperaturen Löslichkeiten und Schmelzbarkeit, ohne dass indess eine einfache Beziehung zu erkennen wäre, wie die folgenden Zahlen zeigen:

Sulfat	Schmp.		0°	40°	50°	
Zink	50°	S	115·2	224	263·8	
Magnesium . . .	70°	S	72·4	178	212·6	(bei 49°)

Alaun	Schmp.		0°	17°	20°	50°
Natrium	61°	S	110	—	—	—
Kalium	84·5°	S	3·9	—	15·13	44·11
Rubidium . . .	99°	S	—	2·27	—	—
Cäsium	105—106°	S	—	0·619	—	—

Natrium	Schmp.		0°	20°
Arsenate . .	28°	S	17·2	140·70 bei 21°)
Phosphate . .	35°	S	6·5	27·2

Chloride	Schmp.		0°	40°
Calcium . .	28°	S	165·7	7141·0
Strontium . .	112°	S	106·2	205·8

Der Punkt, bei dem ein solches Schmelzen eintritt, ist meist auch ein Wendepunkt in der Löslichkeitskurve, so bei Natriumsulfat, -carbonat, -chromat, Manganoferrosulfat.

Schmilzt ein Körper (25) vollkommen in seinem Krystallwasser, d. h. tritt bei der Wasserabgabe nicht nur ein Feuchtwerden, sondern eine vollständige Verflüssigung ein, wie bei Natriumsulfat- und -phosphat, so hat bei dieser Temperatur der Körper, als wasserhaltiges Salz betrachtet, eine unendlich grosse Löslichkeit, denn das in seinem Krystallwasser geschmolzene Salz kann sich ja selbst als eine Salzlösung auffassen lassen, mit der sich jede noch so kleine Wassermenge mischen lässt.

Eine Beziehung zwischen Löslichkeit und Schmelzpunkt hat sich auch für wasserfreie Salze ergeben, indem für diese die Zunahme der Löslichkeit von einer bestimmten Temperatur an oberhalb 100° um so grösser ist, je leichter schmelzbar das Salz ist. Die folgende Tabelle enthält Bestimmungen für weit auseinander liegende Temperaturen (26). Die Columnen unter 130:100 etc. geben das Verhältniss der Löslichkeiten bei diesen beiden Temperaturen an:

	Schmp.	In 100 Thln. gelöst				180:100	180:130	130:100
		0°	100°	130°	180°			
$AgNO_3$	217°	121·9	830	1825	?	—	—	2·20
KNO_3	339°	13·3	265	565	?	—	—	2·13
$KClO_3$	359°	3·3	56·5	88·5	190	3·36	2·14	1·56
$K_2Cr_2O_7$	400°	4·9	102	156	285	2·79	1·82	1·52
KJ	634°	130	204	243	327	1·60	1·34	1·19
KBr	699°	53·4	102	118	143	1·40	1·21	1·15
KCl	734°	29·2	56·5	66	78	1·38	1·18	1·16
$NaCl$	772°	35·5	36·6	40·3	44·9	1·23	1·11	1·10
Na_2SO_4	860°	Hydrat	Hydrat	42·0	44·2	—	1·05	—
K_2SO_4	?	8·3	25	28	34	1·36	1·21	1·12

Digitized by Google

Man sieht, wie die Zunahme der Löslichkeiten der Reihenfolge der Schmelzpunkte entspricht.

Den Einfluss der Annäherung an den Schmelzpunkt zeigen die folgenden Werthe für Kaliumchlorid und Chlorat, von denen das Letztere bei 0° viel schwerer, bei 180° aber weit leichter löslich ist als das erstere (27).

	bei 0°	100°	130°	180°
Kaliumchlorat (Schmp. 359°)	3·3	56·5	88·5	190
„ chlorid („ 735°)	29·2	56·5	66	78

Sehr deutlich tritt der Einfluss der Schmelzbarkeit auf die Löslichkeit bei den folgenden Reihen von Verbindungen hervor.

1. Nicht schmelzbar und fast unlöslich sind: $Al_2O_33H_2O$, $Fe_2O_33H_2O$, $Cr_2O_33H_2O$, $MgOH_2O$, $CaOH_2O$.

Schmelzbar und löslich sind: $BaO2H_2O8H_2O$, $SrO2H_2O8H_2O$, K_2OH_2O, Na_2OH_2O.

In diesen beiden Gruppen von Hydraten dürfte indess wohl auch das Wasser verschieden gebunden sein.

Ferner tritt der Einfluss der Schmelzbarkeit bei Gemischen von Natrium- und Kaliumnitrat hervor (Th. Carnelley und Thomsen, Chem. News. 58, pag. 22. 1888). Die Löslichkeit steigt, wenn man von reinem Natriumnitrat ausgeht und steigende Mengen von Kaliumnitrat zusetzt; ist die Menge des letzteren bis zu 20% gestiegen, so bleibt die Löslichkeit eine Zeit lang constant, bis 40% Kaliumnitrat in der Mischung enthalten sind, worauf die Löslichkeit schnell abnimmt. Einen ganz entsprechenden Gang zeigt die Schmelzbarkeit, indem für Gemische von Natrium- und Kaliumnitrat die Schmelzbarkeit grösser ist als für die ungemischten Salze.

Wenn auch die obigen Beispiele zeigen, dass zwischen Schmelzbarkeit und Löslichkeit eine gewisse Beziehung besteht, so ist es doch weder diese allein, noch die chemische Zusammensetzung, die die Löslichkeit bedingen. Dagegen lässt sich nach Tilden der Satz aufstellen, dass wenn zwischen der chemischen Constitution des gelösten Körpers und des Lösungsmittels eine enge Beziehung besteht und der Körper leicht schmelzbar ist, er auch in dieser Flüssigkeit leicht löslich ist.

Tilden nimmt dabei an, dass ein Salz, das Krystallwasser enthält, dem Wasser analog zusammengesetzt sei, dass also etwa $MgSO_47H_2O$ einer Aneinanderhäufung von 8 Mol. Wasser H_2O7H_2O entspreche.

Einfluss des Molekularvolumen.

Bei der Vergleichung gewisser Salze fand Nicol (Phil. Mag. Jun. 1884, Jan. 1886), dass die Löslichkeit um so grösser ist, je mehr sich das Molecularvolumen des Salzes in der gesättigten Lösung dem Molecularvolumen des Salzes im festen Zustande nähert. (Gewisse Salze haben in concentrirten Lösungen grössere Molecularvolumina als in verdünnten.)

Die von Kremers (36) aufgestellten Sätze über den Einfluss physikalischer Eigenschaften auf die Löslichkeit sind nicht durchgreifend.

Molekularvolumen und Schmelzbarkeit genügen aber auch nicht, um zusammen die Löslichkeit zu erklären, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

			Thle. Salze in 100 Thle. *aq.*		Mol. in 100 Mol. *aq.*	
	Mol.-Vol.	Schmp.	bei 0°	100°	0°	100°
KNO_3	45	339	13·3	265	2·36	47·3
$NaNO_3$	37·8	316	72·9	180	15·43	38·1
$AgNO_3$	40·0	217	121·9	830	12·9	87·9

Digitized by Google

Einfluss der chemischen Zusammensetzung des Lösungsmittels auf die Löslichkeit:

Im Allgemeinen zeigt sich, dass die Löslichkeit eines Körpers in einem anderen durch die chemische Analogie beider bestimmt ist.

Im Wasser lösen sich vom Wassertypus ableitbare Körper mehr oder weniger leicht, besonders Hydroxylverbindungen, so die Alkohole und organischen Säuren.

Mit zunehmendem Gehalt an Wasserstoff und Kohlenstoff nimmt meist bei letzteren die Löslichkeit ab.

Die ersten Glieder der Fettsäuren und der entsprechenden Alkohole sind in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar. Die höheren Glieder zeigen eine abnehmende Löslichkeit.

Die Verbindungen aus der aromatischen Reihe sind schwer löslich.

Den Einfluss eines zunehmenden Eintrittes von Hydroxyl zeigen die folgenden Körper: Benzol ist in Wasser unlöslich, Phenol löst sich zu 2§, Hydrochinon und seine Isomeren lösen sich ziemlich reichlich und Pyrogallol in fast allen Verhältnissen.

Alle Alkohole lösen sich in gewöhnlichem Aethylalkohol, alle organischen Säuren in Essigsäure, alle Kohlenwasserstoffe in Benzol.

Indess lösen sich auch einzelne Salze in Kohlenwasserstoffen, wobei wir doch ganz verschiedene Constitution haben. So hat Franchimont beobachtet, dass Quecksilberbromür sich etwas in kaltem, bedeutend mehr in heissem Benzol löst und dass es aus diesem Lösungsmittel auskrystallisirt. Ebenso verhalten sich Quecksilberchlorür und -jodür, unlöslich sind dagegen die entsprechenden Blei- und Kupferverbindungen (A. N. P. Franchimont, Rec. Trav. Chim. Pays Bas 1, pag. 55. 1883; Beibl. 7, pag. 439).

Ueber die Beziehung der Löslichkeit zu der chemischen Constitution haben sich noch wenig allgemeine Sätze aufstellen lassen. Warum ist z. B. Magnesiumsulfat in so hohem Grade löslich und Bariumsulfat unlöslich, trotzdem ihre chemische Constitution so sehr ähnlich ist?

Colloide und Krystalloide.

Entsprechend den Hauptformen der festen Körper, der colloiden und krystalloiden, zeigt sich ein durchgreifender Unterschied in ihrer Löslichkeit Die Colloide lösen sich in jedem Verhältniss, oder richtiger gesagt, sind meist in den mannigfachsten Verhältnissen mit dem Lösungsmittel, falls man die Versuchsbedingungen passend wählt, mischbar (Gelatine nimmt z. B. bei gewöhnlicher Temperatur nur eine bestimmte Menge Wasser auf. Ueber 40° erhitzt schmilzt die entstandene Gallerte und kann mit einer beliebigen Menge Wassers gemengt werden, das sich auch beim Abkühlen nicht wieder ausscheidet. Grenzen sind der Menge gelöster Substanz aberdadurch in vielen Fällen gesetzt, dass concentrirtere Lösungen coaguliren, und dass das Coagulum nicht wieder löslich ist; (es ist chemisch von dem ursprünglich gelösten Körper verschieden). — Bei den Krystalloiden dagegen zeigt sich eine Grenze der Concentration, die Sättigungsgrenze (s. oben).

Derselbe chemische Körper kann in vielen Fällen in einer löslichen und einer unlöslichen Modifikation vorkommen. Dieselben stellen in den meisten Fällen den krystalloiden und den colloiden Zustand des betreffenden Körpers dar. Wenn auch in vielen Fällen sicher die colloide Modifikation in Lösung existiren kann, so ist es nicht immer leicht, sie in derselben zu erhalten. Wir haben ja wahrscheinlich die colloide Form als eine chemische Verbindung aufzufassen, die mehr Wasser enthält als die krystalloide nicht lösliche, sie verwandelt sich in letztere unter Wasseraustritt und zwar giebt es zwischen der Form, die am wenigsten Wasser enthält und

Digitized by Google

der löslichen am meisten enthaltenden eine ganze Anzahl unlöslicher Zwischenstufen, die man sich durch ein successives Austreten von H_2O-Gruppen entstanden denken muss. Lösliche Kieselsäure und Eisenoxyd haben etwa die Formeln $Si(OH)_4$ und $Fe_2(OH)_6$. Bei der Coagulation bildet sich unter Wasserausscheidung $Si(OH)_3-O-Si(OH)_3$ und $Fe_2(OH)_5-O-Fe_2(OH)_5$ (C. GRIMAUX, Compt. rend. 98, pag. 1578. 1884). Alles nun, was wasserentziehend wirkt, verwandelt das gelöste Colloid in unlösliche Substanz, z. B. in der Lösung enthaltene Salze und zwar thun sie dies in so höherem Grade, je mehr von ihnen vorhanden ist. Um daher Colloide zu erhalten, kann man unter Beachtung des eben gesagten etwa bei der Erzeugung von Sulfüren die folgenden Wege einschlagen; bei anderen Klassen von Verbindungen sind dieselben entsprechend zu modificiren.

WINSSINGER fällt entweder diese Substanzen aus relativ concentrirten Lösungen aus und entfernt dann durch Waschen die fremden Substanzen, oder er vermischt sehr verdünnte Lösungen und dialysirt dieselben oder endlich, er erzeugt das Sulfür in einer solchen Flüssigkeit, dass keine der die Coagulation hervorrufenden Substanzen sich bildet, etwa indem er ein in Wasser suspendirtes Hydrat mit Schwefelwasserstoff behandelt. Dass nicht stets nach den ersten zwei, wohl aber nach der dritten Methode die gewünschten Körper erhalten werden konnten, beruht darauf, dass man die daneben befindlichen Substanzen, die die colloide Modifikation in die unlösliche überführen, nicht schnell genug entfernen kann. (WINSSINGER, Bull. Acad. Belg. (3) 15, pag. 390. 1888.)

Von Substanzen, die in diesen beiden Formen, der löslichen und unlöslichen vorkommen, erwähnen wir die Hydrate von: Kiesel-, Titan-, Zinn-, Molybdän-, Wolframsäure, Alnminium-, Eisen-, Antimon-, Manganoxyd. Die Sulfüre von Antimon, Arsen, Cadmium, Quecksilber, Zink, Wolfram, Molybdän, Indium, Platin, Gold, Palladium, Silber, Thallium, Blei, Wismnth, Eisen, Nickel, Kobalt. Viele organische Substanzen wie Eiweiss n. a. m.

Zwischen der chemischen Constitution und Löslichkeit ergeben sich noch einige Regelmässigkeiten:

1. Fast alle Salze mit Krystallwasser sind in Wasser löslich und zwar meist sehr leicht löslich, Calciumsulfat ist das unlöslichste. [Ausnahmen bilden Magnesiumphosphat und -arsenat sowie einige natürliche Silicate (Zeolithe)].

2. Unlösliche Salze enthalten kein Krystallwasser und auch meist nicht die Bestandtheile des Wassers.

3. Vergleicht man die Salze nahe verwandter Metalle, so nimmt meist die Fähigkeit derselben, sich mit Wasser zu verbinden und die Löslichkeit mit zunehmendem Atomgewicht ab. Beispiele sind:

$Na_2SO_4 10H_2O$, K_2SO_4,
$Na_2CrO_4 \cdot 10H_2O$, K_2CrO_4,
$MgSO_4 7H_2O$, $CaSO_4 2H_2O$, $SrSO_4$, $BaSO_4$,
$CaCl_2 6H_2O$, $SrCl_2 6H_2O$, $BaCl_2 2H_2O$, $PbCl_2$,
$Mg(NO_3)_2 6H_2O$, $Ca(NO_3)_2 6H_2O$, $Sr(NO_3)_2 4H_2O$, $Ba(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$.

Bald sind indess die wasserfreien, bald die wasserhaltigen Salze im Wasser leichter löslich. So lösen sich (D. B. DOHL, Chem. News. 41, pag. 165. 1880; Beibl. 4, pag. 517) von: Morphiummekonat, $(C_{17}H_{19}NO_3)_2 C_7H_4O_7 + 5H_2O$, bei 12° 1 Thl. in 26 Thln. Wasser, während sich von wasserfreiem Salz 1 Thl. in 22 Thln. löst.

Von Berberinhydrochlorid, $C_{20}H_{17}NO_4 \cdot HCl + 2H_2O$, löst sich bei 18° 1 Thl. in 30 Thln. Wasser, während das wasserfreie Salz viel löslicher ist.

Kobaltsulfat (G. VORTMANN, Chem. Ber. 15, pag. 1881. 1882; Beibl. 6, pag. 849) mit 1 Mol. Wasser löst sich bedeutend schwerer als das wasserfreie Salz.

Die Sulfate hat A. ETARD (29) untersucht. Nach seinen Versuchen zeigen die meisten Sulfate ein Löslichkeitsmaximum. Die Temperaturen geben die Grenzen, innerhalb deren die beigesetzten Gleichungen für die Löslichkeitsgrössen gelten.

$FeSO_4$ —2 his +65° $y = 13{\cdot}5 + 0{\cdot}3784\,t$, 65 bis 98° $y =$ Const., 98 his 156° $y = 37{\cdot}5 - 0{\cdot}6685\,t$.
$CdSO_4$ 0 bis 68° $y = 35{\cdot}7 + 0{\cdot}2160\,t$, 68 bis 200° $y = 50{\cdot}6 - 0{\cdot}3681\,t$.
$MgSO_4$ 0 bis 123° $y = 20{\cdot}5 + 0{\cdot}2276\,t$, 123 his 190° $y = 48{\cdot}5 - 0{\cdot}4403\,t$.
Li_2SO_4 — 20 bis — 10·5° $y = 18{\cdot}5 + 0{\cdot}8421\,t$, — 10·5 bis 100° $y = 26{\cdot}5 - 0{\cdot}0274\,t$.

Digitized by Google

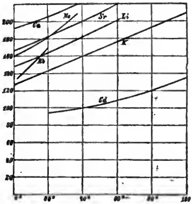
Rb_2SO_4 0 bis 49° $y = 26{\cdot}5 + 0{\cdot}2959\,t$, 49 bis 170° $y = 41{\cdot}0 + 0{\cdot}0661\,t$.
K_2SeO_4 — 20 bis + 100° $y = 52{\cdot}0 + 0{\cdot}0250\,t$.

Die gefundenen Resultate stellt die Figur dar. Die Abscissen sind die Temperaturen, die Ordinaten die Löslichkeitsgrössen.

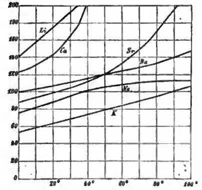
Die Existenz von Löslichkeitsmaximis für einzelne Sulfate ist bereits früher von anderen Gelehrten constatirt worden, so für: Ferrosulfat und Mangansulfat von Brandes, Zinksulfat von Schulze, Wied. Ann. 31, pag. 204. 1887.

Die folgenden Figuren geben für eine Reihe von Salzen die Löslichkeitsverhältnisse wieder. Sie sind dem Werk von Ostwald (30) entnommen. Man

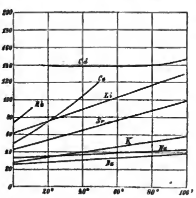
(Ch. 230—233.)



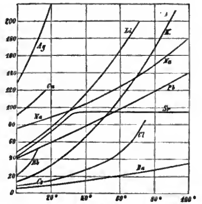
Jodide.



Bromide.



Chloride.



Nitrate.

ersieht aus denselben ohne weiteres, dass eine einfache, durchgreifende Beziehung zwischen den Löslichkeiten verschiedener Salze nicht besteht.

Die Salzen derselben Gruppe entsprechenden Curven laufen nicht nur nicht parallel, sondern sie schneiden sich in vielen Fällen, so dass, wenn auch etwa für eine Temperatur die Löslichkeit mit dem Molekulargewicht zunimmt, sie bei einer höheren mit demselben abnimmt. Auch die ganze Form der Curven kann eine sehr verschiedene sein, so bei den Bromiden von Barium, Strontium, Calcium etc.

In einzelnen Fällen sind indess Regelmässigkeiten nicht zu verkennen: in der Reihe der Ba, Sr, Ca, Mg nimmt bei gewöhnlicher Temperatur die Löslichkeit

Digitized by Google

der Sulfate, Chloride und Nitrate zu, die der Hydroxyde ab, die Jodide, Bromide, Chloride zeigen beim Kalium eine abnehmende, beim Blei eine zunehmende Löslichkeit.

Die Gründe dafür, dass keine einfachen Beziehungen sich feststellen lassen, liegen wohl zum grossen Theil darin, dass das Lösungsmittel mit dem gelösten Körper Verbindungen eingeht, dass Hydrate, Alkoholate, Benzolate etc. sich bilden, von denen freilich nur die ersteren eingehend studirt sind; diese zersetzen sich mit steigender Temperatur und dadurch compliciren sich die Verhältnisse in bisher noch nicht zu übersehender Weise.

Eine Vergleichung verschieden constituirter Salze derselben Metalle ergiebt oft grosse Unterschiede in der Reihenfolge der Löslichkeiten, so sind fast alle einfachen Salze von Cäsium und Rubidium bedeutend leichter, die Doppelsalze aber bedeutend schwerer löslich als die entsprechenden Verbindungen der übrigen Alkalimetalle (31).

Von Regelmässigkeiten bei organischen Verbindungen sei noch Folgendes erwähnt:

In der Oxalsäurereihe wächst die Löslichkeit periodisch von den paaren zu den unpaaren Gliedern und nimmt dann wieder ab; bei den paaren für sich und den unpaaren für sich nimmt sie aber mit steigendem Molekulargewicht ab, je mehr sich also deren Constitution von der des Wassers entfernt.

100 Thle. Wasser lösen nach L. Henry (33):

Oxalsäure	$t = 10°$	5·3	Normale Pyroweinsäure $t = 14°$ 83·0
	$t = 20°$	10·2	Adipinsäure $t = 15°$ 1·44
Malonsäure	$t = 15°$	139·0	Pimelinsäure ist sehr löslich.
Bernsteinsäure	$t = 8·5°$	4·22	Korksäure, ($C_8H_{14}O_4$), und Sebacinsäure,
	$t = 14·5°$	5·12	($C_{10}H_{18}O_4$), sind sehr wenig löslich.

Ausführliche Bestimmungen von Miczynski (34) ergeben Folgendes:

t	Oxalsäure	Bernsteinsäure	t	Oxalsäure	Bernsteinsäure	t	Oxalsäure	Bernsteinsäure
0	3·45	2·80	30	13·77	10·58	60	45·54	35·82
10	5·54	4·51	40	21·14	16·21	70	63·82	51·07
20	8·77	6·89	50	31·53	24·41	80	—	70·78

Malonsäure $t = 1°$, $M = 108·31$, $t = 16·1$, $M = 138·11$.

Nach Henry verhalten sich die Amide wahrscheinlich wie die Säuren.

Die Eigenschaft der Malonsäure, eine grosse Löslichkeit zu besitzen, wiederholt sich bei allen Derivaten, die durch Substitution in CH_2 resultiren, aber nicht in den Salzen, wie die früheren Zahlen zeigen.

Bekanntlich besteht eine ähnliche Periodicität für die Schmelzpunkte der Säuren.

Für die Silbersalze der Fettsäurereihe ergeben sich für die Löslichkeitszahlen nach Raupenstrauch (35):

t	0	20	40	60	80
Silberacetat	0·7217	1·0371	1·4126	1·8916	2·5171
Silberpropionat	0·5118	0·8361	1·1573	1·5352	2·0298
Silberbutyrat	0·3629	0·4848	0·6466	0·8483	1·1444
Silberisobutyrat	0·7963	0·9608	1·1758	1·4764	1·8980

Danach und nach den Curven ist die Löslichkeit, sowie die Zunahme derselben mit steigender Temperatur bei dem niedersten Gliede in der homologen Reihe am grössten. Mit grösserem Molekulargewicht wird dieselbe kleiner. Bei dem Isosalz sind die Verhältnisse andere als bei dem normalen, dasselbe ist viel löslicher als das der normalen Säure.

Digitized by Google

Für isomere Verbindungen gelten folgende Sätze (32):

1. Für eine jede Reihe isomerer Verbindungen ist die Reihenfolge der Löslichkeiten die gleiche wie die der Schmelzpunkte. Die am leichtesten schmelzende Verbindung ist auch die löslichste.

Dieser Satz gilt in einer grossen Anzahl von Fällen und erfährt nur einige noch dazu zweifelhafte Ausnahmen.

2. Die Reihenfolge der Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln ist unabhängig von der Natur der betrachteten isomeren Verbindung.

Carnelley hat dies besonders bei Meta- und Paranitranilin nachgewiesen, deren Löslichkeit in dreizehn verschiedenen Lösungsmitteln untersucht wurde.

3. Das Verhältniss der Löslichkeit zweier Isomeren in einem gegebenen Lösungsmittel ist constant und daher unabhängig von der Natur des Lösungsmittels.

4. Die Reihenfolge der Löslichkeiten von entsprechenden Salzen irgend einer Reihe isomerer Säuren ist dieselbe wie die der Säuren selbst.

Löslichkeit von Salzen in Gemischen zweier Flüssigkeiten.

Einfache Gesetzmässigkeiten haben sich auch nicht für den Fall ergeben, dass man eine Substanz in einer Mischung zweier Flüssigkeiten löst. Ist sie in einer der in dem Gemisch enthaltenen unlöslich, so wird sie in dem Gemisch weniger löslich sein, als in der anderen ungemischten und zwar um so weniger, je mehr von der ersteren in dem Gemisch enthalten ist.

Einige Beispiele geben die folgenden Zahlen nach H. Schiff (Lieb. Ann. 118, pag. 362. 1861.). Die erste Horizontalreihe giebt den Gewichtsprocentgehalt an Alkohol in einem Alkohol-Wassergemisch.

	0 %	10 %	20 %	30 %	40 %	50 %	60 %	80 %
KCl	24·6	19·8	14·7	10·7	7·7	5·0	2·8	0·45
NaCl	26·4	22·2	18·4	14·9	11·7	8·9	5·6	1·2
$BaCl_2 + 2H_2O$	30·25	23·7	18·0	12·8	9·3	—	3·4	0·5
KNO_3	20·5	13·2	8·5	5·6	4·3	2·8	1·7	0·4
$NaNO_3$	45·9	39·5	32·8	26·2	20·5	—	10·2	2·7

Bei verschiedenen Salzen ist der Einfluss eines gleichen Alkoholzusatzes auf die Löslichkeit sehr verschieden. Bei KCl, $BaCl_2$, $NaNO_3$, NaCl ist die Verminderung der Löslichkeit dem Alkoholzusatz nahezu proportional.

Die Aenderung der Löslichkeit mit der Temperatur lässt sich natürlich bei Alkoholwassergemischen gerade in derselben Weise darstellen, wie bei derjenigen in Wasser.

Im Allgemeinen sind die Löslichkeitscurven derjenigen Salze in dem Gemische Gerade, für welche sie es in den wässrigen Lösungen sind, so bei NaCl, $Ba(NO_3)_2$, K_2SO_4, $MgSO_4$, NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, KJ, $Pb(NO_3)_2$, $CoSO_4$, $NiSO_4$, $CuSO_4$.

Auch die Art der Krümmung ist bei den beiderlei Lösungen die gleiche.

Bei einzelnen Salzen findet eine eigenthümliche Beziehung statt.

Bestimmt man drei Temperaturen, bei denen die Salze eine gleiche Löslichkeit in Wasser haben, so ist die Löslichkeit in verdünntem Alkohol bei denselben Temperaturen gleichfalls dieselbe. Beispiele sind folgende Nitrate: (A. Gérardin, Ann. Chim. Phys. [4] 5, pag. 129. 1865.)

	KNO_3 bei 50°	$Pb(NO_3)_2$ bei 58°	$NaNO_3$ bei 18°
Wasser	86·3	86·1	86·1
+ 5·2 % Alkohol	72	72	72
+ 23 % „	38	38	38
+ 65 % „	6	6	6

Für andere analoge Salze, wie die Chloride, gilt diese Beziehung aber nicht.

Klar ist, dass wenn man zu einer in Wasser gesättigten Lösung eines Salzes Alkohol setzt, das Salz zum Theil ausfallen muss.

Digitized by Google

Die Verminderung der Löslichkeit eines Körpers in Wasser bei Zusatz von Alkohol können wir uns dadurch erklären, dass wir annehmen, dass der Alkohol einen Theil des Wassers bindet. Bei sehr stark löslichen Salzen, wie Jodkalium, Chlorstrontium, Natriumacetat, ist übrigens der Einfluss des Alkohols weit kleiner als bei schwer löslichen.

Bringt man einen Körper gleichzeitig mit zwei Lösungsmitteln in Berührung, die sich nicht mit einander oder doch nur in begrenztem Maasse mischen, so soll er sich zwischen ihnen nach einem bestimmten Verhältnisse theilen; die von einem gleichen Volumen der beiden Flüssigkeiten gelösten Mengen sollen unter sich in ejnem constanten Verhältniss, dem sogen. Theilungscoefficienten *c* stehen.

Der Theilungscoefficient ist unabhängig von dem relativen Volumen beider Lösungsmittel, aber eine Function von der Concentration, d. h. der gesammten vorhandenen Menge fester Substanz und Temperatur (Berthelot und Jungfleisch, Jahresber. 1869, pag. 45).

Die Tabelle giebt die in den übereinandergeschichteten, wässrigen und ätherischen Lösungen enthaltenen Mengen Bernsteinsäure, wenn die gesammte vorhandene Menge sich ändert.

Gramme Bernsteinsäure in 10 Ccm. (bei 15°) der

wässrigen	ätherischen Lösung	Theilungscoefficient *C*
0·486	0·073	6·6
0·420	0·067	6·3
0·365	0·061	6·0
0·236	0·041	5·7
0·121	0·022	5·4
0·070	0·013	5·2
0·024	0·0046	5·2

1/C würde das Verhältniss der in Aether und Wasser enthaltenen Mengen bedeuten. Es lassen sich, wenn p die in 10 Cbcm. der wässrigen Lösungen enthaltenen Mengen Substanz bedeutet, die folgenden Interpolationsformeln aufstellen bei:

Bernsteinsäure	$C = 5{\cdot}1 + 3p$
Benzoesäure	$C = 63 + 100p$
Oxalsäure	$1/C = 10{\cdot}5 - 3{\cdot}3p$
Aepfelsäure	$C = 49 - 5{\cdot}6p$
Weinsäure	$C = 133 - 8p$

Danach nehmen bei der Bernsteinsäure und Benzoesäure mit der Verdünnun g die Werthe von 1/C zu, bei den anderen Säuren aber ab. Je verdünnter die Lösung ist, um so mehr Substanz ist relativ bei ihnen in der ätherischen Lösung enthalten.

Zu beachten ist indess, dass Aether und Wasser immer von dem anderen Lösungsmittel noch mehr oder weniger grosse Quantitäten enthalten.

Im Allgemeinen wird diejenige Flüssigkeit von der Substanz am meisten aufnehmen, die für dieselbe ein grösseres Lösungsvermögen besitzt.

10 Cbcm. CS_2 lösen bei 15° 1·85 Jod, 10 Cbcm. Wasser 0·14 Jod, das Verhältniss der Löslichkeit ist aber 1:132, der Theilungscoefficient 1:410.

Für gesättigte Lösungen, wie man sie erhält, wenn man die beiden Flüssigkeiten mit einem Ueberschuss des zu lösenden Körpers schüttelt, muss, wie Ostwald (Lehrbuch I, pag. 402) nachweist, der Theilnngscoefficient dem Löslichkeitsverhältniss entsprechen. Nur muss man die Theilungscoefficienten nicht auf gleiche Volumina der Lösungen, sondern auf gleiche Quantitäten der Lösungsmittel beziehen.

Man benutzt die Thatsache, dass sich Substanzen in verschiedenem Maasse zwischen zwei Lösungsmitteln theilen, zum Ausschütteln gelöster Substanzen aus sehr verdünnten Lösungen derselben in einem Lösungsmittel; so schüttelt man durch Chloroform Alkaloide aus ihren wässrigen Lösungen aus, Jod und Brom durch Schwefelkohlenstoff.

Digitized by Google

Irrationell ist es, wenn man einen Körper aus einer wässrigen Lösung durch Aether ausschütteln will, auf einmal viel Aether su verwenden. Zweckmässiger ist es, wiederholt kleine Aethermengen su benutzen.

Hat man zwei Körper und zwei Lösungsmittel, so theilen sich die beiden Körper zwischen denselben gerade so, wie wenn jeder für sich allein vorhanden wäre.

Oft sind Körper in Gemischen zweier Flüssigkeiten löslicher als in jeder derselben für sich, z. B.

100 Thle. Alkohol	lösen	= 0·77 Thle.	Cinchonin
100 „ Chloroform	„	= 0·28 „	„
22·8 Thle. Alkohol + 77·2 „ Chloroform	„	= 5·88 „	„

Lösungen von Flüssigkeiten in einander.

Schüttelt man zwei Flüssigkeiten mit einander, so können drei Fälle eintreten. 1. Die Flüssigkeiten bleiben vollkommen getrennt, so verhalten sich Quecksilber und Wasser; 2. sie mischen sich vollkommen in jedem Verhältniss, dahin gehören Wasser und Glycerin, Wasser und Aethylalkohol, die meisten Alkohole mit einander, oder endlich 3. die eine Flüssigkeit nimmt von der einen und die andere von der ersten eine begrenzte Menge auf, so verhält sich Wasser und die höheren Glieder der Reihe der Fettalkohole (vergl. auch oben).

Nach Alexejeff nimmt bei Flüssigkeiten die Löslichkeit in Wasser nur dann mit der Temperatur zu, wenn sie keine oder nur beständige Hydrate bilden, sonst aber nimmt sie ab.

Beispiele für den ersten Fall ist Phenol und Wasser, die ein beständiges Hydrat bilden, bei 84° sind diese in allen Verhältnissen mischbar, p bezeichnet den Phenolgehalt, w den Wassergehalt in 100 Thln. der Lösung, t die Temperatur, bei welcher beim Abkühlen die Trübung erfolgt.

p	4·85	5·27	5·36	6·19	8·03	9·83	11·83	13·78	17·30	18·78
t	+ 12	+ 26	+ 35	+ 45	+ 59	+ 72	+ 77	+ 80	+ 82	+ 83
w	20·92	23·30	26·75	26·93	31·99	34·77	40·72	47·54	49·52	
t	− 5	+ 9	+ 32	+ 43	+ 53	+ 61	+ 71	+ 78	+ 80.	

Für $p = 3·75$ und $w = 19·85$ seigte sich bei − 10° noch keine Trübung. Bei der Schmelztemperatur des Phenols seigt sich in der Löslichkeitszunahme kein Sprung.

Wesentlich anders verhält sich Amylalkohol und Wasser, a beseichnet den Gehalt an demselben, w den an Wasser in 100 Thln.

a	4·23	3·89	3·50	2·99	2·72	2·50	2·34	2·34	2·50	2·72
t	0	+ 4	+ 8	+ 18	+ 24	+ 31	+ 49	+ 57	+ 81	+ 90
w	8·92	9·29	9·73	10·21	10·98	12·48	12·58	13·65	14·33	14·98
t	+ 8	+ 19	+ 26	+ 34	+ 45	+ 66	+ 68	+ 79	+ 81	+ 90.

Es nimmt also mit Erhöhung der Temperatur die Löslichkeit des Amylalkohols in Wasser bis su einem Minimum ab, nm dann wieder sn steigen, ähnlich wie beim Glaubersalz; wie bei diesem ist wohl auch hier ein Zerfallen des Hydrats die Ursache. Da die Löslichkeit des Wassers im Amylalkohol mit der Temperatur zunimmt, so folgert Alexejeff, dass die betreffenden beiden Körper unter diesen Bedingungen keine oder beständige Hydrate bilden.

Aehnlich verhält sich Butylalkohol, die Löslichkeit nimmt bis su 52° mit steigender Temperatur ab, dann zu, bis sie bei 73° wieder ebenso gross ist wie bei 40°, eine Lösung s. B. die über 40° sich sn trüben anfängt, ist bei 70° wieder klar (vergl. die Curve oben).

Abnahmen der Löslichkeit mit der Temperatur, denen event. eine Zunahme folgt, finden sich auch z. B. für folgende Flüssigkeitsgemische.

Schwefelkohlenstoff. Ist x die Menge Schwefelkohlenstoff (G. Chancel und C. Parmentier, Compt. rend. 100, pag. 713. 1885; Beibl. 8, pag. 654; Compt. rend. 99, pag. 892. 1886; Beibl. 9, pag. 87) im Liter, so ist

Digitized by Google

Bei Wasser:

t	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	49°
x	2·04	1·99	1·94	1·87	1·79	1·69	1·55	1·37	1·11	0·70	0·14.

Bei Chloroform:

t	0	3·2	17·4	29·4	41·6	54·9
x	9·87	8·90	7·12	7·05	7·12	7·75.

Eine bei 4° gesättigte Lösung in Chloroform trübt sich beim Erhitzen, eine bei 59° gesättigte beim Abkühlen, eine bei 30° gesättigte aber weder beim Erhitzen noch Abkühlen.

Triäthylamin zeigt nach F. Guthrie (Phil. Mag. (5) 18, pag. 22 u. 105. 1884; Beibl. 9, pag. 13) mit steigender Temperatur eine abnehmende Löslichkeit. Erhitzt man eine vollkommen klare Lösung, so wird sie trübe und zwar, wenn p der Procentgehalt an Triäthylamin ist, bei der Temperatur t:

p	1·96	3·85	5	8	10	15	18	20	30	40	46·46
t	78	41	34	23·5	21·3	18·8	18·6	18·6	18·2	18·4	18·3°

p	50	70	80	90	94·5	99
t	18·4	17·1	13·4	6·1	— 7	—

Löslichkeit von Salzgemischen.*)

Löst man in demselben Lösungsmittel zwei Salze, so kompliciren sich die Verhältnisse in aussergewöhnlich hohem Grade (1).

Man kann zwei wesentlich verschiedene Fälle unterscheiden.

1. Die beiden Salze vermögen nicht unter einander durch doppelte Wahlverwandtschaft sich umzusetzen, sie enthalten also die gleiche Base oder die gleiche Säure. Hierbei ist die Bildung von Doppelsalzen nicht ausgeschlossen.

2. Die beiden Salze können sich durch doppelte Wahlverwandtschaft umsetzen. Dies tritt z. B. ein, wenn man Salze mit verschiedenen Basen und Säuren mischt.

Wir besprechen hier nur die unter 1 aufgeführten Fälle.

Die hierher gehörigen Salzpaare lassen sich ihrem Verhalten nach wieder in zwei Gruppen theilen.

a) Von den Salzgemischen erhält man stets gesättigte und identische Lösungen, wenn man einen Ueberschuss der beiden Salze mit Wasser in Berührung bringt, eine solche gesättigte Lösung löst auch weder von dem einen noch dem anderen Salze, wenn man einen erneuten Ueberschuss desselben hinzusetzt, etwas auf.

Die Zusammensetzung der Lösung ist unabhängig von der des ursprünglichen Gemisches.

Bei einer Reihe von hierher gehörigen Gemischen wird die Löslichkeit des einen Salzes bei Zusatz des anderen sehr herabgesetzt, dabei ist die Herabsetzung für die beiden Salze eines Paares eine sehr verschiedene, bei anderen Paaren findet dagegen eine Erhöhung statt.

Die Tabelle enthält einige hierher gehörige Salzgemische, dabei steht unter t die Versuchstemperatur, unter α und β die in der Lösung enthaltenen Mengen der beiden Bestandtheile des Salzgemisches und unter a und b die Löslichkeiten der ungemischten Salze.

*) 1) H. Kopp, Lieb. Ann. 34, pag. 260. 1840. C. J. B. Karsten, Abhandlungen der Berl. Akademie 1841. G. J. Mulder, Bijdragen tot de geschiedenis van het scheikundig gebonden water. Rotterdam 1864. C. von Hauer, Journ. f. prakt. Chem. 98, pag. 137. 1866; 103, pag. 114. 1868. F. Rüdorff, Pogg. Ann. 148, pag. 456 u. 555. 1873. H. Precht u. B. Wittjen, Chem. Ber. 15, pag. 1666. 1882. Schönach, Wien. Ber. 80. 1879; Beibl. 4, pag. 334. 2) R. Engel, Compt. rend. 102, pag. 619. 1886; 104, pag. 506, 911, 1708. 1887; Ann. Chim. Phys. (6) 12, pag. 132; 13, pag. 370. 1888. 3) G. Jeannel, Compt. rend. 103, pag. 381. 1886.

Digitized by Google

	t	α β	a	b
1. $NH_4Cl + NH_4NO_3$	19·5°	29·1 +173·8	37·0	183·0
2. $KJ + KCl$	21·5°	133·2 + 10·4	146·2	35·2
3. $KCl + NH_4Cl$	22·0°	19·1 + 30·4	35·3	38·0
4. $KCl + NaCl$	18·8°	15·7 + 29·9	34·3	36·0
5. $NaCl + NH_4Cl$	18·7°	23·9 + 22·9	36·4	22·0
6. $NaNO_3 + NH_4NO_3$	16·0°	77·1 +162·9	84·7	106·0
7. $KNO_3 + KCl$	20·0°	19·1 + 35·2	—	—
8. $NaNO_3 + NaCl$	20·0°	56·8 + 24·6	—	—
9. $(NH_4)_2SO_4 + NH_4Cl$	21·5°	46·5 + 26·8	—	—
10. $KNO_3 + Pb(NO_3)_2$	21·2°	67·1 +119·6	32·6	53·3
11. $NH_4Cl + BaCl_2$	20·0°	33·8 + 11·6	37·2	35·7
12. $Na_2SO_4 + CuSO_4$	15·0°	15·9 + 20·7	13·4	20·5
13. $NaCl + CuCl_2$	15·0°	16·0 + 72·6	—	—

Setzt man zu concentrirten Lösungen eines Salzes steigende Mengen eines zweiten, so müssen, wenn letzteres die Löslichkeit des ersteren herabsetzt, von ersterem steigende Quantitäten ausfallen.

Einfache Beziehungen haben sich bisher für den Fall aufstellen lassen, dass zu einer concentrirten Salzlösung steigende Mengen der Säure zugesetzt werden, die in dem gelösten Salz enthalten ist. Es fallen dann, so lange nicht ein beträchtlicher Theil des in der Lösung enthaltenen Salzes entfernt ist, nach ENGEL (2) Mengen aus, die nahezu den zugesetzten Säuremengen äquivalent sind. Am regelmässigsten gestalten sich hier die Verhältnisse bei Zusatz einbasischer Säuren, wie Chlorwasserstoff, Salpetersäure etc. Nach JEANNEL (3) gilt der obige Satz nur für geringe Säurezusätze. Im Allgemeinen variirt die Löslichkeit der Chlorüre, welche die Salzsäure aus ihrer wässrigen Lösung fällt, nach ihm in Gegenwart dieser Säure, so dass die Summe der Aequivalente von Wasser, Salz und Säure bei derselben Temperatur constant bleibt, welches auch das Chlorid und das Mischungsverhältniss sein mag.

Ein Beispiel giebt die folgende Tabelle nach JEANNEL (3) für die in Lösungen enthaltenen Mengen Wasser, Chlorkalium und Chlorwasserstoffsäure.

H_2O (Aeq.)	KCl (Aeq.)	HCl (Aeq.)	Summe der Aeq. KCl und HCl	Summe der Aeq. $H_2O + KCl + HCl$
995·7	33·646	0·00	33·646	1029·335
1002·6	28·263	6·305	34·568	1037·117
1009·4	19·973	16·533	36·506	1045·90
992·7	5·697	45·896	51·593	1044·29
970·98	2·862	60·437	63·299	1034·27
938·00	1·950	73·603	75·553	1013·55

Sobald sich Doppelsalze bilden, hören aber diese Regelmässigkeiten natürlich auf zu bestehen.

b) Bei der zweiten Klasse von Salzen ist es auf die Zusammensetzung der schliesslich resultierenden Lösung von Einfluss, in welchem Verhältniss man beide Salze einer zu ihrer vollständigen Lösung nicht hinreichenden Wassermenge darbietet. Ein Ueberschuss des einen Salzes verdrängt eine bestimmte Menge des anderen Salzes, so dass man von den Gemischen dieser Salze keine gesättigte Lösung herstellen kann, d. h. keine Lösung, auf welche das eine oder andere der gelösten Salze ohne Einfluss ist.

Ein Beispiel für dieses Verhalten giebt die folgende Tabelle. Zu einer ursprünglichen Lösung, die 5·78 Thle. K_2SO_4 und 64·7 $(NH_4)_2SO_4$ enthielt und für ein bestimmtes Gemisch der beiden Salze gesättigt war, wurden steigende Mengen x von K_2SO_4 und $(NH_4)_2SO_4$ gesetzt, es fanden sich dann in der Lösung die beistehenden Quantitäten der beiden Salze.

Digitized by Google

	x	K_2SO_4	$(NH_4)_2SO_4$
Ursprüngliche Lösung		5·78	64·7
„ „	+ 2 Grm. K_2SO_4	7·1	58·5
„ „	+ 3 „ „	7·7	54·5
„ „	+ 4 „ „	8·0	53·8
„ „	+ 2 „ $(NH_4)_2SO_4$	4·5	66·5
„ „	+ 3 „ „	3·6	72·0
„ „	+ 4 „ „	3·1	72·3

Zu dieser zweiten Klasse gehören Salzpaare, die entweder unter einander isomorph sind oder Doppelsalze bilden.

Derartige Paare sind Kalium- und Ammoniumsulfat, Kalium- und Ammoniumnitrat, Strontium- und Bleinitrat, Magnesium- und Zinksulfat einerseits, die isomorph sind, und Ammoniumsulfat und Kupfersulfat, Kaliumsulfat und Kupfersulfat, Chlorammonium und Chlorkupfer, Zinksulfat und Ammoniumsulfat andererseits, die Doppelsalze mit einander bilden.

Uebersättigung.*)

Häufig kommt es vor, dass bei langsamem Abkühlen einer gesättigten Lösung an einem ruhigen Ort sich aus derselben kein Salz abscheidet, so dass also die Lösung mehr Salz enthält als der betreffenden Temperatur unter normalen Verhältnissen entspricht. Eine solche Lösung heisst eine übersättigte.**)

Will man daher übersättigte Lösungen herstellen, so löst man die betreffende Substanz bei einer hohen Temperatur und erhitzt sie noch beträchtlich über die dem vorhandenen Salz entsprechende Sättigungstemperatur, dann stopft man das Gefäss zu, resp. schmilzt es zu. Im letzteren Fall ist es gut, die Flüssigkeit bei der erhöhten Temperatur einzuschmelzen und bei derselben umzuschütteln, damit keine Krystalle an den Wänden hängen bleiben.

Statt durch Lösen eines Salzes bei höherer Temperatur (1) und Abkühlenlassen kann man übersättigte Lösungen auch durch Mischen zweier auf einander reagirender Lösungen erhalten, so gewinnt man eine übersättigte Lösung von Calciumsulfat, wenn man Chlorcalcium mit Natriumsulfat in passenden Concentrationen mischt, der Gyps scheidet sich erst ziemlich spät ab. Diese Erscheinung ist in vielen Fällen von grosser Bedeutung, so (2) für die Theorie der Erstarrung aller wasserfreien Salze, die sich bei der Berührung mit Wasser hydratisiren, denn jedesmal, wenn ein Körper in dem status nascendi sich mit einem seiner Lösungmittel in Berührung befindet, und zwar in grösserer Menge, als normal in der Lösung vorhanden sein würde, kann eine übersättigte Lösung entstehen.

Im Folgenden ist eine Zusammenstellung der Salze gegeben, die nach GERNEZ (12) leicht übersättigte Lösungen geben, denen noch einige andere beigefügt sind.

*) 1) LECOQ DE BOISBANDRAN, Ann. Chim. Phys. (4) 9, pag. 183. 1866; 18, pag. 246. 1869. 2) H. LE CHATELIER, Compt. rend. 96, pag. 1056. 1883; Beibl. 7, pag. 516. 3) J. JEANNEL, Compt. rend. 62, pag. 37. 1876; Zeitschr. f. Chem. 1866, pag. 100. 4) CH. TOMLINSON, Proc. Lond. Roy. Soc. 16, pag. 403. 1868. 5) D. PAGE u. A. D. REIGHTLEY, Jahresber. f. Chem. 1872, pag. 25. 6) C. BENDER, WIED. Ann. 22, pag. 187. 1884. 7) DE COPPET, Compt. rend. 74, pag. 328. 1872. 8) J. M. THOMSON, Zeitschr. f. Krystallogr. 6, pag. 94; Beibl. 6, pag. 179. 9) FRANKENHEIM, POGG. Ann. 39, pag. 378. 1836. 10) S. U. PICKERING, Chem. News 47, pag. 85. 1883; Beibl. 7, pag. 661. 11) C. DE COPPET, Ann. Chem. Phys. (6) 20, pag. 538. 12) D. GERNEZ, Ann. Ecol. norm. (2) 7, pag. 1; Beibl. 2, pag. 241. 13) J. M. THOMSON u. W. P. BLOXAM, Journ. Chem. Society 41, pag. 379. 1882; Beibl. 8, pag. 759. 14) GAY-LUSSAC, Ann. Chim. Phys. 11, pag. 304. 1819. 15) LÖWEL, Ann. Chim. Phys. (3) 49, pag. 32. 1857. 16) TILDEN, Rep. Brit. Ass. 1886, pag. 466.

**) Die Uebersättigung ist zuerst von BLAGDEN beobachtet worden.

Digitized by Google

Acetate von Ba, Cd, Co, Mg, Mn, Pb*, Na*, Sr, Zn. Biacetate von NH_4, K. Arseniate von NH_4, K, Na. Benzoate von NH_4, K. Borate von NH_4, Na*. Bromide von Cd, Ca. Carbonate von Na*. Chlorate von Ag, Ba, Ca, Na, Sr. Chloride von Sr, Ba*, Cd, Ca*, Co, Sn, Fe, Mg, Mn, Ni, Cu. Chlorür von Fe. Citrate von NH_4, K, Na. Chromat von Na. Bichromat von K*. Ferrocyanür von K*. Formiate von Na, Sr. Hydrate von Ba, Sr, Chloral. Hyposulfite von NH_4, Ca, Na*. Hyposulfat von Na. Lactat von Na. Molybdänat von NH_4. Nitrate von Al*, NH_4*, Ag*, Cd, Ca*, Co, Cu*, Fe, Li*, Mg, Mn, Ni, Sr, U, Zn. Nitrite von Pb, K. Nitroprussiat von K. Oxalat von NH_4*. Phosphate von NH_4, NH_4 + Na, Na*. Phosphit von Na. Seleniat von Na*. Sulfat von Co, Cu*, Fe, Be, Mg, Mn, Ni, Na, Zn*, NH_4 + Fe, NH_4 + Mg*, K + Ni, Zn + Mg. Bisulfat von K*. Alaune von NH_4, K, Na, Tl, Cr, Fe. Sulfit von Na. Bisulfit von NH_4. Sulfhydrate von K und Na. Sulfantimoniat von Na. Sulfovinat von Ba und Na. Tartrat von NH_4, Na*, Sb + NH_4*, Sb + K*, Na + NH_4, Na + K*, Na + Tl. Neutrales Paratartrat von K. Citronen- und Paracitronensäure. Milchzucker, Rohrzucker und Mannit.

Diejenigen Substanzen, von denen sich am leichtesten übersättigte Lösungen darstellen lassen, sind: Natriumcarbonat, Calciumnitrat, Magnesiumsulfat, Alaun und Bleiacetat.

Wie es scheint besitzen sämmtliche Salze die Fähigkeit, übersättigte Lösungen zu bilden.

Zwar hatten J. JEANNEL (3) und CH. TOMLINSON (4) gemeint, dass dies bei wasserfrei krystallisirenden Salzen nicht der Fall wäre, indess sind später D. PAGE und A. D. REIGHTLEY (3), C. BENDER (6) für Chlorkalium und Chlornatrium zu entgegengesetzten Resultaten gelangt. Die Versuche von L. C. A. COPPET (7) bei sehr niedriger Temperatur am Chlornatrium sind nicht maassgebend, da sich bei ihnen ein Chlornatriumhydrat abscheidet.

Die Löslichkeit der Salze ist ohne Einfluss auf ihre Fähigkeit, solche übersättigte Lösungen zu erzeugen, so liefern das leicht lösliche Natriumsulfat und -acetat ebensogut übersättigte Lösungen wie das schwer lösliche Calciumsulfat.

Die Ausscheidung des Salzes tritt unter verschiedenen Umständen ein, die sich aber alle zurückführen lassen, einmal auf das Hineingelangen eines kleinen Krystalles derselben Substanz resp. eines ihr isomorphen in die Lösung, oder auf die Bildung eines solchen im Inneren oder an der Oberfläche der Lösung, so wenn an den Wandungen des Gefässes ein Tropfen der Flüssigkeit unter Krystallbildung verdunstet, und mit diesem die Lösung durch Schütteln in Berührung kommt.

Dass schon viele übersättigte Lösungen sehr leicht beim Stehen an der Luft nach kurzer Zeit auskrystallisiren, hat seinen Grund darin, dass stets Partikelchen gewisser Salze, besonders in den Laboratorien, herumfliegen. Auf dem Lande halten sich daher die übersättigten Lösungen länger. Stehen die Lösungen in einem offenen Gefäss, so findet die Krystallisation zuerst an der dünnen, capillar an den Wänden emporsteigenden Schicht statt und zwar um so schneller, je trockener die Luft ist, daher ist der hygrometrische Zustand dieser von grossem Einfluss.

Es sind aber stets nur dem gelösten Salze isomorphe oder dieses selbst, welche die Ausscheidung hervorrufen. Wenn in einzelnen Fällen auch ein anderes nicht isomorphes dieselbe zu erzeugen scheint, so beruht dies fast stets auf anhaftenden Verunreinigungen.

Da die Krystallisation der übersättigten Lösungen von Substanzen eingeleitet wird, die mit den sich ausscheidenden isomorph sind, so können letztere diese Eigenschaft beim Erhitzen bis zu einer bestimmten Temperatur verlieren, indem sie sich bei dieser unter Wasserverlust zersetzen und dabei ihre Form verlieren.

Digitized by Google

Diese Temperatur liegt z. B. bei Natriumcarbonat zwischen 36·7 und 37, bei Bleiacetat zwischen 188·8 und 189·7.

Blosse Erschütterungen sind in vielen Fällen ohne Einfluss auf das Auskrystallisiren aus übersättigten Lösungen, wie sich zeigte als man Glasthränen in übersättigten Lösungen explodiren liess, dabei trat ebensowenig Krystallisation ein, wie wenn man einen galvanischen Strom durch dieselben leitete, der eine Ausscheidung von Gasen an den Elektroden hervorruft.

Werden gemischte übersättigte Lösungen durch Hinzubringung eines Krystalls des einen Salzes zur Krystallisation gebracht, so scheidet sich nur dieses eine Salz aus. Bei gemischten Lösungen isomorpher Salze fallen bei rascher Abscheidung Krystalle aus, welche beide Salze in demselben Verhältnisse wie die Lösung enthalten; bei langsamem Fortwachsen scheidet sich nur das schwerer lösliche Salz aus (8).

Je kleiner die Menge übersättigter Salzlösung ist, um so länger lässt sie sich an einem ruhigen Orte aufbewahren, und bei Salzen, die man in grösseren Quantitäten nicht in übersättigten Lösungen erhalten kann, ist dies in Capillarröhren leicht möglich, besonders leicht ist die Uebersättigung bei mikroskopischen Tropfen (9) zu beobachten, die die Ausscheidung verlangsamt.

Wenn indess einmal die Ausscheidung aus einer übersättigten Lösung eingeleitet ist, so schreitet sie in den meisten Fällen sehr schnell voran. Da die meisten Salze beim Lösen Wärme absorbiren, beim Ausscheiden derselben also Wärme frei wird, so ist die Krystallisation in vielen Fällen, so beim Glaubersalz, mit einer grossen Wärmeentwicklung verbunden, welche die Ausscheidung verlangsamt.

Es sind indess auch Fälle bekannt, in denen die Ausscheidung nur langsam vor sich geht. So hat Pickering (10) gezeigt, dass, wenn man in einer Lösung von Kupfersulfat, in welcher sich bereits Krystalle abgesetzt haben, einen Glasstab, an den sich vorher auch schon Krystalle angesetzt haben, hin und her bewegt, eine plötzliche Ausscheidung von kleinen Krystallen in beträchtlicher Menge statt hat. In diesem Fall könnte sich um den zuerst gebildeten Krystall ein nicbt mehr übersättigter Hof gebildet haben. Das Calciumlactat (11) scheidet sich gleichfalls aus übersättigten Lösungen nur sehr langsam aus.

Unterhalb einer für einen jeden Körper bestimmten Temperatur können keine übersättigten Lösungen existiren (bei Bleiacetat und Natriumpbosphat 10°).

Die sich abscheidenden Krystalle entsprechen nicht den bei höheren Temperaturen entstehenden.

Ausser dem Wasser können auch die mannigfaclısten anderen Substanzen mit Salzen übersättigte Lösungen bilden (12).

Die Alkohole (Aethyl, Methylalkohol etc.) mit einer grossen Zahl von Salzen; es können ja diese Flüssigkeiten auch mit denselben ganz den Hydraten entsprechende Verbindungen bilden, so z. B. $CaCl_2$, $2(C_2H_6O)$; $MgNO_3$, $3(C_2H_6O)$ u. s. f.

Besonders geeignet zu Versuchen sind Acetate von Cd, Mg, Pb, Na, Zn; Kaliumbiacetat; Nitrate von Cd, Ca, Co, Cu, Fe, Li, Mg, Mn, Ni; Chlorcalcium und -cadmium.

Die betreffenden alkoholischen Lösungen verhalten sich ganz analog den wässerigen. Von den mehratomigen Alkoholen bildet das Glycerin besonders interessante übersättigte Lösungen, z. B. mit dem Acetat von Cd, Mg, Pb, Na; Kaliumbiacetat; Kaliumarseniat; Nitrat von Ca, Fe, Mg, Zn; Natriumcarbonat; Chlor-Calcium, -Kobalt, -Mangan; Natriumchromat; Natriumhyposulfit; Mannit; Sulfat von Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Na, Zn; Alaun von NH_4, Cr, K, Tl.

Einige dieser übersättigten Lösungen besitzen fast ganz denselben Brechungsexponenten, wie die sich aus ihnen ausscheidenden Krystalle, deren Bildung daher oft nur mit Mühe erkannt wird.

Digitized by Google

Ferner bilden übersättigte Lösungen die Kohlenwasserstoffe, die Phenole, der Schwefelkohlenstoff. Die gelösten Substanzen sind dabei zum Theil einfache Körper, wie der Schwefel, Phosphor.

Bringt man zu Lösungen von Doppelsalzen Stückchen ihrer Componenten, so scheiden diese sich manchmal aus, manchmal nicht.

Für $HgCl_2(NH_4Cl)_2 \cdot 3H_2O$, $HgBr_2(NH_4Cl)_2 \cdot 3H_2O$, $HgJ_2(KJ)_2$, $HgCl_2(NH_4Br)_2 \cdot 3H_2O$, $HgBr_2(NH_4Br)_2 \cdot 3H_2O$ sind J. M. Thomson und W. P. Bloxam (13) zu dem Resultat gekommen, dass die Quecksilberverbindung activ, die Alkaliverbindung aber inactiv ist. Erstere musste aber aus einer kalten Lösung sich abscheiden. Aus einer heissen war sie inactiv oder activ, ein Zeichen, dass $HgCl_2$ und $HgBr_2$ dimorph sind. Bei $HgCy_2NH_4Cl$ waren beide Bestandtheile activ. Die Bestandtheile dieser Doppelsalze, die leicht übersättigte Lösungen liefern, hängen nicht so fest zusammen, um der störenden Wirkung ihrer Componenten zu widerstehen, aber doch so fest, dass sie sich als Doppelsalz abscheiden. Nur bei dem Cyandoppelsalz scheiden sich beide getrennt aus. Aus Alaunlösungen scheiden sich bei Berührung mit Aluminium- und Kaliumsulfat keine Krystalle aus.

Aus dem Lefort'schen Salz $Zn_2Cu(SO_4)_4H_2O$ scheidet sich beim Berühren mit $ZnSO_4 + 7H_2O$ und $CuSO_4 + 5H_2O$ jedesmal das Doppelsalz ab, aber im ersten Falle als lange Nadeln, im anderen als kurze Nadeln; erstere verwandelten sich beim Stehen in der Kälte in letztere. Auf Natrium-Ammonium-Phosphat und -Arsenat waren die Bestandtheile ohne Wirkung.

Für das Rochelle-Salz $KNaH_4C_4O_6 \cdot 4H_2O$ ist nur der Natriumbestandtheil activ; es scheidet sich ein diesem in der Form ähnlicher Körper aus, der beim Umrühren unter starker Erwärmung die Form des Rochelle-Salzes annimmt.

Während Gay-Lussac (14), wie es auch jetzt noch meist geschieht, annimmt, dass eine übersättigte Lösung sich in einem Zustande labilen Gleichgewichtes befinde, der bestehen bleibt in Folge einer gewissen Trägheit der Moleküle, eines passiven Widerstandes, den sie jeder Aenderung ihres Zustandes entgegensetzen, hat Löwel (15) die folgende Anschauung auf Grund seiner Untersuchungen am Natriumsulfat entwickelt.

Das Natriumsulfat krystallisirt mit 10 Aeq., mit 7 Aeq. und wasserfrei. Beim Auflösen sollen nun die Salze nicht ihr Krystallwasser behalten, sondern in wasserfreies Salz übergehen, aber in einer anderen Modification als dem festen wasserfreien Salz entspricht. Aus der Lösung wird sich nun je nach den äusseren Umständen das eine oder andere Salz abscheiden. Ist diese Anschauung richtig, so erklärt sich ohne weiteres die Stetigkeit aller Erscheinungen beim Durchgang durch den Sättigungspunkt s. w. u.

Tilden (16) betrachtet eine übersättigte Lösung als ein Gemisch von Wasser und überschmolzenem Salz. Als Stütze hierfür führt er an, dass nur die leicht schmelzbaren Hydrate solche Lösungen bilden oder wasserfreie Salze, aber bei so niederen Temperaturen, dass sie bei ihnen als Hydrate in der Lösung wie Na Cl enthalten sind. In der That haben Salze, die leicht übersättigte Lösungen bilden, sehr niedrige Schmelzpunkte, wie die folgende Zusammenstellung zeigt:

Salze, die leicht übersättigte Lösungen liefern	Angenäherter Schmelzpunkt	Salze, die schwer übersättigte Lösungen liefern	Angenäherter Schmelzpunkt
$Na_2SO_4 10H_2O$	34	KNO_3	339
$Na_2CO_3 10H_2O$	34	$K_2Cr_2O_7$	400
$Na_2HAsO_4 12H_2O$	28	$NaNO_3$	316
$Na_2HPO_4 12H_2O$	35	$KClO_3$	359
$Na_2C_2H_3O_2H_2O$	58·5	$Ba(NO_3)_2$	593
$KAl(SO_4)_2 12H_2O$	84·5		
$Na_2S_2O_3 5H_2O$ [1]	48·5		
$MgSO_4 7H_2O$	70		

[1] Natriumthiosulfat.

Digitized by Google

Ferner schmilzt Natriumthiosulfat bei 48·5° in seinem eigenen Krystallwasser und kann tagelang in einer verschlossenen Flasche bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt werden. Hier ist es doch höchst unwahrscheinlich, anzunehmen, dass sich wasserfreies Salz bildet, das in dem Wasser gelöst ist, sondern die geschmolzene Masse besteht aus der Verbindung $(Na_2S_2O_3 5H_2O)_x$, wie flüssiges Wasser die Zusammensetzung $(H_2O)_y$ hat, wo x und y unbekannte Zahlen sind.

Die meisten Substanzen erzeugen bei ihrer Lösung eine Contraction, würden sie sich daher ohne Temperaturänderung ausscheiden, so würde eine Dilatation eintreten. Die stark übersättigten Lösungen und überschmolzenen Substanzen mit Ausnahme des Wassers ziehen sich aber beim Festwerden zusammen. In ihnen existirt also eine Spannung, die erst dann durch die Cohäsion überwunden wird, wenn diese durch eine Temperaturerniedrigung beträchtlich gesunken ist. Die Aufhebung der Spannung kann dabei in verschiedener Weise erfolgen, wenn sich z. B. verschiedene Hydrate oder dimorphe Körper bilden.

Damit in einer gesättigten Lösung die Bildung eines Krystalles stattfindet, müssen so viel Moleküle zusammentreffen als nöthig sind, um ein Krystallelement zu bilden, sie müssen ferner in den richtigen Lagen zusammenstossen. Für die Zahl der Zusammenstösse ist dabei einmal die Geschwindigkeit der Bewegung maassgebend und diese ist um so kleiner, je grösser die Masse der Verbindung ist. Weiter vereinen sich häufig erst im Momente des Zusammenstosses aus ihren verschiedenen, in der Lösung als dissocirt anzunehmenden Bestandtheilen die im Krystall enthaltenen Moleküle, die sogen. Krystallelemente. Beide Momente erklären die Erscheinung, dass complicirtere Verbindungen im Allgemeinen leichter übersättigte Lösungen oder Ueberschmelzungen liefern. Ist einmal ein Krystallelement gebildet, so wird es aus zwei Gründen nur schwierig wieder zerlegt. Die Bedingung für eine gesättigte Lösung ist die, dass die Zahl der Moleküle, welche in Bewegungszuständen sich befinden, die zur Krystallbildung geeignet sind, gerade so ist, als die derjenigen, bei denen das Entgegengesetzte der Fall ist. Bei einer übersättigten Lösung haben erstere das Uebergewicht und bedürfen nur eines Anstosses, um sich zu Krystallen zu vereinen, und dieser wird durch die von dem einmal gebildeten Krystallelemente ausgehenden richtenden Kräfte geliefert, hier ist die Masse des Krystallelementes grösser als die der auf dasselbe prallenden Moleküle, und der Stoss vertheilt sich auf die ganze Masse des ersteren.

Da aber die Bildung des ersten Krystallelementes eine reine Sache des Zufalles ist, so können wir auf dieselbe die Principien der Wahrscheinlichkeitsrechnung anwenden, dann wird aber die doppelte Menge $\frac{1}{2}$ Wahrscheinlichkeit haben nicht zu krystallisiren, die dreifache $\frac{1}{3}$ u. s. w. als die einfache, daraus erklärt es sich, dass die in Capillarröhren eingeschlossenen, so sehr kleinen Mengen sehr leicht übersättigt bleiben.

Die Constitution der nichtgesättigten, gesättigten und übersättigten Lösungen unterscheidet sich demnach nicht wesentlich von einander und es findet daher wenigstens keine sprungweise Veränderung beim Uebergang in den übersättigten Zustand statt.

Lässt man eine bei höheren Temperaturen nicht gesättigte Lösung allmählich abkühlen, so dass sie erst gesättigt, dann übersättigt wird, so zeigt sich beim Uebergang durch den Sättigungspunkt keine sprungweise Aenderung der Eigenschaften. Sie ändern sich hier in ganz derselben Weise wie vorher. Dies ist nachgewiesen für die Zähigkeit, den Ausdehnungscoefficienten, die Dichte, das

Digitized by Google

elektrische Leitungsvermögen, den Brechungsindex etc. (vergl. z. B. W. NICOL, Journ. Chem. Soc. 1887, pag. 389; Beibl. 11, pag. 682).

Wir wenden uns jetzt zur Betrachtung der Veränderungen, welche die Eigenschaften der Lösungsmittel durch die gelösten Substanzen erfahren.

Dichte von Lösungen und Volumänderung beim Lösen.*)

Die specifischen Gewichte von wässrigen Lösungen sind auf das sorgfältigste von G. TH. GERLACH (1) zusammengestellt worden.

Wir verweisen, statt alle die unzähligen auf diesem Gebiete angestellten Arbeiten zu citiren, auf diese monographische Darstellung. GERLACH hat durch eigene Untersuchungen selbst das Gebiet sehr bereichert.

Bei gegeneinander chemisch indifferenten Gasen lässt sich das spec. Gewicht einer Mischung aus zwei oder mehreren derselben ohne Weiteres aus den zusammengemischten Quantitäten und dem specifischen Gewicht derselben berechnen, indem hier durch den Vorgang der Mischung selbst keine Volumänderung hervorgerufen wird. Sind etwa zwei Gase zusammengemischt und sind ihre Gewichte P_1, P_2, ihre specifischen Gewichte s_1, s_2, dann sind die Volumina der Gase vor der Mischung $\frac{P_1}{s_1}$, $\frac{P_2}{s_2}$, ist dann S das specifische Gewicht der Mischung, so muss, wenn dabei keine Volumänderung stattfindet, die Gleichung gelten:

$$\frac{P_1+P_2}{S} = \frac{P_1}{s_1} + \frac{P_2}{s_2}, \text{ also } S = \frac{(P_1+P_2)s_1 s_2}{P_1 s_2 + P_2 s_1},$$

nicht aber, wie man wohl häufig findet, $S = \frac{P_1 s_1 + P_2 s_2}{P_1 + P_2}$.

Die Volumänderung bei der Mischung, wie sie bei allen Gemischen von festen und flüssigen Körpern eintritt, wird gemessen durch die Aenderung der Volumeneinheit.

$$\frac{\frac{P_1+P_2}{S} - \left(\frac{P_1}{s_1} + \frac{P_2}{s_2}\right)}{\frac{P_1}{s_1} + \frac{P_2}{s_2}} = \frac{s_1 s_2 (P_1 + P_2)}{S(P_1 s_2 + P_2 s_1)} - 1.$$

Statt dass man von den specifischen Gewichten oder der Aenderung der Volumeinheit bei den Betrachtungen ausgeht, ist es weit zweckmässiger, einen neuen Begriff einzuführen, nämlich das Molekularvolumen der Lösung MV_L. Man nimmt an, dass ein Molekül eines Körpers in n Molekülen des Lösungsmittels enthalten sei. Ist dann M das Molekulargewicht des ersteren, M_1 das des letzteren und ist S das specifische Gewicht der Lösung, so ist das Molekularvolumen der Lösung $= \frac{M + nM_1}{S}$.

Man untersucht nun ferner, ob das Molekularvolumen der Lösung kleiner

*) 1) TH. GERLACH, Zeitschr. 8, pag. 245; 27, pag. 271. 1888. 2) D. MENDELEJEFF, Chem. Ber. 17, Ref. 155. 1884; Beibl. 8, pag. 757. 3) J. H. POLLOCK, Proc. Edinb. Roy Soc. 1885/86, pag. 626; Beibl. 12, pag. 168. 4) MENDELEJEFF, Chem. Ber. 19, pag. 379. 1886; Beibl. 10, pag. 740; Zeitschr. f. physik. Chem. 1, pag. 273. 1887; Beibl. 12, pag. 135. 5) BOLLEY, Verhandl. d. schweiz. Naturf. Ges. 1854, pag. 52. 6) MAC GREGOR, Trans. Roy Soc. Canada (3) 1884, pag. 69; Beibl. 9, pag. 60; Proc. Nov. Scotia Inst. 6, pag. 261. 1885/86; Beibl. 11, pag. 753. 7) J. L. ANDREAE, KOLBE's J. 30, pag. 305. 1884; Beibl. 9, pag. 380. 8) VALSON, Compt. rend. 73, pag. 441. 1871. 9) MARIGNAC, Arch. de Phys. Genève 42, pag. 92. 1871. 10) C. BENDER, WIED. Ann. 20, pag. 574. 1883. 11) MENDELEJEFF, Chem. Ber. 17, Ref. pag. 157. 1884; Beibl. 8, pag. 758. 12) F. BRAUN, WIED. Ann. 30, pag. 268. 1887.

Digitized by Google

oder grösser als das des Lösungsmittels ist. Man findet dies, indem man das Volumen der n-Moleküle Lösungsmittel von dem der Lösung abzieht, ist s das specifische Gewicht des ersteren, so erhält man für die Aenderung seines Volumens

$$\Delta(M V_L) = \frac{M + n M_1}{S} - \frac{n M_1}{s}.$$

Aus dem Vorzeichen der obigen Differenz ersieht man zunächst nur etwas über die Volumänderung des Lösungsmittels. Ist noch s_1 das specifische Gewicht des gelösten Körpers, so ergiebt sich aus der folgenden Gleichung die Aenderung des Gesammtvolumens $(G V)$, wenn sich in n Molekülen Lösungsmittel ein Molekül des anderen Körpers löst.

$$\Delta(G V) = \frac{M + n M_1}{S} - \left(\frac{n M_1}{s_1} + \frac{M}{s}\right).$$

Nimmt man als Abscissen die in 100 Gewichstheilen Wasser gelöste Anzahl Moleküle (als Einheit des Molekulargewichtes setzt man zweckmässig $H = 1/100$), als Ordinaten die specifischen Gewichte, so erhält man eine Reihe von Curven.

Diese Curven der specifischen Gewichte zeigen eine viel grössere Uebereinstimmung, als wenn man als Abscissen den Gehalt nach Gewichten wählt.

Diese Curven lassen ferner Regelmässigkeiten erkennen, die im Folgenden aufgeführt sind.

Sie lagern sich bei gleicher Molekularconcentration der Lösungen und bei Gliedern derselben Gruppe im Sinne des zunehmenden Molekulargewichtes übereinander.

Die Abhängigkeit der Dichte von der Anzahl n der gelösten Moleküle in $100 H_2O$ drückt MENDELEJEFF (2) u. A. aus durch die Gleichung:

$$\left(\frac{n}{s - s_0}\right)^k = A + Bn,$$

wo s_0 die Dichte des Wassers bezeichnet, $k = 1$ (oder nahezu = Eins) ist, A eine wichtige, die Dichte bedingende Constante und B eine andere Constante darstellt.

Eine Interpolationsformel für die Contraction in ihrer Abhängigkeit von der Concentration hat J. H. POLLOK (3) aufgestellt.

Ist y die Contraction in Cubikcentimetern, x die Anzahl zugesetzter Gramm Wasser, so kann man setzen:

$$y = b - \frac{c}{a + x}.$$

Es ist für:

$MgSO_4$	a:1·429	b:0·374	c:0·500	$CaCl_2$	a:1·857	b:0·240	c:0·391
$MgCl_2$	a:1·645	b:0·290	c:0·408	K_2CO_3	a:1·644	b·0·374	c:0·501

In noch anderer Weise hat D. MENDELEJEFF (4) die Untersuchung der Abhängigkeit der Dichte von Lösungen von der Temperatur und der Concentration in Angriff genommen und ist zu einer Reihe von Ergebnissen gekommen.

Für ungemischte Flüssigkeiten hatte MENDELEJEFF zunächst den Satz aufgestellt, dass $s = s_0 (1 - kt)$, wo s das spec. Gew. bei $t°$, s_0 das bei 0° ist und k der Ausdehnungsmodul heisst. Nun ist nicht bei allen Flüssigkeiten der die Ausdehnung bestimmende Ausdehnungsmodul k eine Constante, sondern bei Wasser nimmt er mit der Temperatur stark zu, bei Schwefelsäure dagegen ab. Deshalb hat MENDELEJEFF die Grösse $k = \frac{1}{s_0}\frac{ds}{dt}$, die die Aenderung des specifischen Gewichtes mit der Temperatur misst, berechnet und für $H_2SO_4 \cdot mH_2O$ folgende Zahlen gefunden:

Digitized by Google

	$t = 10°$	30°	50°	70°	90°
H_2O	$10000\,k = 0·85$	3·0	4·5	5·8	6·6
$m = 100$	2·25	3·8	4·7	5·7	6·3
25	4·76	5·0	5·3	5·6	6·0
12·5	5·7	5·7	5·6	5·6	5·7
6	5·6	5·6	5·4	5·3	5·2
2	5·8	5·6	5·4	5·3	5·2
1	6·2	6·0	5·8	5·7	5·5
0	5·61	5·3	—	—	—

Eine die Werthe von k bei 0° als Funktion des Procentgehaltes an H_2SO_4 darstellende Curve steigt von dem Procentgehalt 0 schnell zu einem Maximum bei einem Procentgehalt von ca. 34 an, sinkt dann zu einem Minimum, das bei einem Procentgehalt von 60 eintritt, steigt zu einem Maximum, das einen Umkehrpunkt darstellt bei etwa 85 %, um dann wieder zu sinken. Wird der Procentgehalt grösser als 100, d. h. ist weniger Wasser als der Formel H_2SO_4 entspricht, vorhanden, so steigt die Curve wieder.

Bei 90° sinkt dagegen k von einem Maximum zu einem Minimum bei etwa 60 % und steigt dann zu dem Maximum mit dem Umkehrpunkt bei 85 %, um von dort wieder zu sinken.

Betrachtet man ausser diesen besonderen Punkten, die $\frac{1}{s_0}\frac{ds}{ds}$ selbst zeigt, auch noch diejenigen, welche $\frac{p}{s - s_0}$ (s_0 ist das Wassergewicht, das specifische, p die Gewichtsprocente) und $\frac{ds}{dp}$ zeigen, so findet man bei den Schwefelsäure-Lösungen folgende besondere Punkte.

1. H_2SO_4: k erreicht das Minimum und fällt mit der Temperatur, d. h. $ak/dt < 0$, $p/(s - s_0)$ erreicht das Maximum ds/dp. Unterbrechung der Continuität.

2. H_4SO_5: k erreicht das Maximum und fällt mit der Zunahme der Temperatur, $dk/dt < 0$, $p/(s - s_0) =$ Minimum.

3. H_6SO_6: $ds/dp =$ Maximum, $C =$ Maximum ($C =$ Contraction auf 200 Volumen).

4. Bei ungefähr $H_2SO_4 \cdot 25H_2O$: ($p = 30·34$ %) k ist constant ($dk/dt = 0$).

5. Bei ungefähr $H_2SO_4 \cdot 100H_2O$: ($p = 5·16$) (dann ist $dk/dt > 0$ wie beim Wasser) $p/(s - s_0) =$ Maximum, $ds/dp =$ Minimum.

Wenn auch nicht in allen Lösungen die Verhältnisse so complicirt wie hier liegen, so zeigen doch gerade diese Verhältnisse, wie schwierig es ist, in das Wesen derselben einen vollkommenen Einblick zu erhalten.

Durch dies obige veranlasst, untersucht nun Mendelejeff nicht die specifischen Gewichte selbst in ihrer Abhängigkeit von dem Gehalt an gelöster Substanz, sondern die Differentialquotienten, d. h. die Aenderungen, die eintreten, wenn man den Procentgehalt in bestimmter Weise verändert. In vielen Fällen ist dieser Differentialquotient graphisch als Funktion des Procentgehaltes dargestellt eine Gerade, dann ist $\frac{dp}{ds} = A + 2Bp$ oder $s = C + Ap + Bp^2$.

Hier haben wir anzunehmen, dass zwischen Lösungsmittel und Substanz nur einerlei Art von Beziehung bestehe, entweder sich das Salz nur als Anhydrid löst oder bei allen Concentrationen nur ein Hydrat sich bildet. In anderen Fällen dagegen erhält man eine Reihe von geraden Linien je nach dem Bereich der Concentrationen, die man untersucht. Hier müssen also eine ganze Reihe von Hydraten existiren, so ist es z. B. bei den Lösungen von Schwefelsäure der Fall. Hier lässt sich der Differentialquotient ds/dp (p-Gehalt an Monohydrat) nicht durch eine Gerade darstellen, sondern durch mehrere Gerade, deren Unterbrechungen bestimmten Hydraten entsprechen. Die erste und grösste Unterbrechung entspricht dem Monohydrat H_2SO_4, die zweite dem Bihydrat $H_2SO_4H_2O$, die dritte dem Trihydrat $S(OH)_6$, die vierte, ihrer Lage nach weniger scharf bestimmt, wahrscheinlich $H_2SO_4 \cdot 6H_2O$, die fünfte wahrscheinlich dem Werthe $p = 3·50$ % oder $H_2SO_4 + 150H_2O$.

Die specifischen Gewichte der Lösungen von Alkohol haben mit noch grösserer Genauigkeit als die der Schwefelsäure die Hypothese bestätigt, dass die Differentialquotienten Funktionen ersten Grades sind und haben folgende Verbindungen erkennen lassen: $C_2H_6O + 12H_2O$, $C_2H_6O + 3H_2O$ und $3C_2H_6O + H_2O$.

Digitized by Google

Tritt bei einem bestimmten Gemisch eine maximale Contraction ein, so schliesst man oft, dass dies einer bestimmten Verbindung entspricht, so findet

BOLLEY (5), dass eine Mischung von 17·799 Thln. Natron und 100 Thn. Wasser eine stärkere Zusammenziehung zeigt als jede andere und schliesst auf die Existenz einer Verbindung $Na_2O\,20H_2O$.

Essigsäure.

Procente reiner Säure	76·5	77·5	79	80	98·5	100
Dichte	1·0752	1·0754	1·0754	1·0754	1·0597	1·0564

Bei 76·5—80% Säure besteht ein Maximum der Dichte, dasselbe fällt aber nicht auf $C_2H_4O_2 + H_2O$.

Nach MENDELEJEFF soll das Gemisch, für welches das Maximum der Contraction eintritt, bei allen Temperaturen dieselbe Zusammensetzung besitzen. Die Contraction nimmt aber mit steigender Temperatur an Grösse ab.

Solche Maxima der Contraction finden sich auch bei den Gemischen aus Alkoholen und Wasser.

Die Grösse der maximalen Contraction sowohl als auch der Procentgehalt der Lösung, bei der dieselbe eintritt, nehmen ab, wenn man in einer homologen Reihe aufsteigt.

Es ist dies bei

CH_4O	Contraction bei 15·5	C_2H_6O	Contraction bei 15°	C_3H_8O	Contraction bei 0°
40%	4·404	40%	3·707	34%	2·77 (Max.)
46%	4·835	46%	3·787	40%	2·571
50%	4·924	50%	3·758	52·63%	2·411
52%	4·94 (Max.)				

Die meisten Salze lösen sich unter Contraction in Wasser auf, eine Ausnahme bilden einige Ammoniumsalze: Chlorammonium, Bromammonium, Ammoniumnitrat, sowie Chlormagnesium.

Bei einer Reihe von wasserfreien Salzen ist nach dem Lösen bei sehr verdünnten Lösungen das resultirende Volumen kleiner als das des Wassers. So beim Aetznatron, Kalium und Natriumcarbonat, sowie Natriumphosphat, Zinksulfat, Kupfersulfat (6). Für eine bestimmte Lösung tritt ein Maximum der Zusammenziehung des Wassers ein, wie die folgenden Zahlen von MAC. GREGOR zeigen. p ist der Procentgehalt an wasserfreiem Salz.*)

Temp. 25° p	0·28	0·89	1·75	3·57	5·82	6·91	16·78	19·92
Vol. von 1 Grm. Lös.	0·9990	0·9929	0·9869	0·9776	0·9627	0·9590	0·9014	0·8832
Vol. des Wassers in 1 Grm. Lösung	1·0011	0·9972	0·9916	0·9800	0·9648	0·9585	0·8953	0·8752
Diff. · 10^4 mal	−21	−43	−47	−24	−21	+5	+61	+80

Für Aetznatron ergeben sich, wenn n Moleküle ($H = \frac{1}{100}$) in 100 Volumina Wasser gelöst sind, die folgenden Volumina V_L der Lösung.

n	10	20	30	40
V_L	99·4	99·4	99·6	100·2.

Beim Lösen von krystallwasserhaltigen Salzen tritt meist nur eine sehr kleine Volumveränderung auf und zwar in conc. Lösungen oft Ausdehnung. Einige Beispiele enthält die folgende Zusammenstellung.

Es finden beim Lösen folgende Volumänderungen statt.

*) An Aetznatron, Natriumcarbonat, Zinksulfat und Kupfersulfat sind die Beobachtungen von J. THOMSEN, Chem. Untersuchungen I, pag. 46 ff., 1882 angestellt, an Kupfersulfat, Natriumcarbonat und saurem Natriumphosphat auch von MAC. GREGOR, der an Zinksulfat, Magnesiumsulfat und Calciumchlorid keine analoge Erscheinung finden konnte.

Digitized by Google

$CaCl_2 + 6H_2O$ grössere Zunahme, $MgCl_2 + 6H_2O$ geringere Zunahme, $SrCl_2 + 6H_2O$ in verdünnten Lösungen Abnahme, in conc. Zunahme.

$FeSO_4 + 7H_2O$ kleinere, $MgSO_4 + 7H_2O$ grössere, $ZnSO_4 + 7H_2O$ grösste Zunahme.

$NaC_2H_3O_2 + 3H_2O$ grössere, $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3H_2O$ kleinere Zunahme.

Krystallisirte Oxalsäure Zunahme, krystallisirte Citronensäure Abnahme, krystallisirte Weinsäure in verdünnten Lösungen Abnahme, in concentrirten Zunahme.

$KAl(SO_4)_2 + 12H_2O$, $MnSO_4 + 4H_2O$, $Na_2HPO_4 + 12H_2O$, $Na_2SO_4 + 10H_2O$, $Na_2CO_3 + 10H_2O$, $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ Abnahme.

Es scheint, als ob bei dem Sättigungszustande einer Lösung eines krystallwasserhaltigen Salzes das relative Volumen des Salzes im festen und gelösten Zustand genau dasselbe sei und dass der Zustand der Uebersättigung gerade dann eintrete, wenn das Volumen des Salzes in der Lösung grösser ist als im festen Zustand, so scheinen sich zu verhalten: $SrCl_2 + 6H_2O$, essigsaure Salze, Weinsäure, Citronensäure (GERLACH, FRESENIUS, Zeitschr., pag. 324.)

Für die Volumina gesättigter Kochsalzlösungen findet J. L. ANDREAE (7) folgendes Resultat: Zieht man von dem Volumen der gesättigten Lösung, die ein Molekül Kochsalz bildet, das Volumen des Wassers ab, so erhält man das Molekularvolumen $M \cdot V$ des Salzes in der Lösung; ist bei t^0:

t	15	20	30	40	50	60	70	89
$M \cdot V$	20·96	21·21	21·62	21·93	22·16	22·32	22·39	22·41

Das Molekularvolumen des Kochsalzes in gesättigten Lösungen nähert sich bei steigender Temperatur allmählich steigend einem constanten Werthe.

Das Molekularvolumen des festen Kochsalzes ist 27·2, also beträchtlich grösser. Es muss also eine starke Contraction stattgefunden haben.

Abhängigkeit der spec. Gewichte von Salzlösungen von den darin enthaltenen Substanzen.

Man vergleicht hier Lösungen, die auf ein Molekül Salz gleich viel Moleküle x des Lösungsmittels enthalten.

Es zeigt sich, dass bei analog constituirten Salzen das specifische Gewicht mit der Grösse des Molekulargewichts wächst, wie die folgende Tabelle von MENDELEJEFF für die Chloride etc. zeigt.

$x = 100$	spec. Gew. bei 15–20°	Molecular-Gew.	$x = 100$	spec. Gew. bei 15–20°	Molecular-Gew.
HCl	1·010	36·5	$HgCl_2$	1·128	271
$LiCl$	1·014	42·5	Fe_2Cl_6	1·134	325
$NaCl$	1·023	58·5	HBr	1·030	81
KCl	1·025	74·5	$LiBr$	1·032	87
$MgCl_2$	1·043	95	$NaBr$	1·043	103
$CuCl_2$	1·049	111	KBr	1·047	119
$MnCl_2$	1·061	126	$MgBr_2$	1·081	184
$ZnCl_2$	1·063	136	$CaBr_2$	1·088	200
$SrCl_2$	1·074	158	$ZnBr_2$	1·106	225
$CdCl_2$	1·083	183	$SrBr_2$	1·115	247
$BaCl_2$	1·098	208	$CdBr_2$	1·120	272
$SnCl_4$	1·106	259	$BaBr_2$	1·133	297

Digitized by Google

$x = 200$	spec. Gew.	Molecular-Gew.	$x = 200$	spec. Gew.	Molecular-Gew.
HBr	1·0136	81	HJ	1·0238	128
$LiBr$	1·0151	87	LiJ	1·0241	134
$NaBr$	1·0203	103	NaJ	1·0309	150
KBr	1·0222	119	KJ	1·0321	166
$MgBr_2$	1·040	184	MgJ_2	1·059	278
$CaBr_2$	1·044	200	CaJ_2	1·061	294
$ZnBr_2$	1·0526	225	ZnJ_2	1·068	319
$SrBr_2$	1·056	247	SrJ_2	1·077	341
$CdBr_2$	1·0626	272	CdJ_2	1·0813	366
$BaBr_2$	1·065	297	BaJ_2	1·0877	391

Dasselbe beweisen die folgenden von G. TH. GERLACH zusammengestellten Zahlen für 1 Mol. gelöst in 100 Mol.

	spec. Gew. der Lösung	Molec.-Gew.		spec. Gew. der Lösung	Molec.-Gew.		spec. Gew. d. Lösung	Molec.-Gew.
$(NH_4)_2SO_4$	1·038	132	NH_4NO_3	1·0175	80			
Na_2SO_4	1·0665	142	$NaNO_3$	1·0290	85	$NaC_2H_3O_2$	1·022	82
K_2SO_4	1·073	174	KNO_3	1·0335	101	$KC_2H_3O_2$	1·024	98
			$Mg(NO_3)_2$	1·053	148			
			$Ca(NO_3)_2$	1·062	164	Na_2CO_3	1·0575	106
			$Sr(NO_3)_2$	1·088	211	K_2CO_3	1·064	138
			$Mn(NO_3)_2$	1·0755	179	$Na_2C_4H_4O_6$	1·069	194
$MgSO_4$	1·0635	120	$Ni(NO_2)_2$	1·0795	183	$K_2C_4H_4O_6$	1·073	226
$FeSO_4$	1·0780	152	$Cu(NO_3)_2$	1·0870	187			
$ZnSO_4$	1·0875	161	$Zn(NO_3)_2$	1·0915	189			
			$Cd(NO_3)_2$	1·1135	236	$Pb(C_2H_3O_2)_2$	1·121	324
			$Pb(NO_3)_2$	1·1500	330			
$Fe_2(SO_4)_3$	1·166	399	$Fe_2(NO_3)_3$	1·1725	484			

Indess finden sich von diesen Regelmässigkeiten auch mancherlei Ausnahmen, selbst da, wo der elektronegative Bestandtheil derselbe ist. Eisen- nnd Zinksulfatlösungen haben bei gleicher molekularer Concentration höhere spec. Gewichte als die des Kalinmsulfats, trotzdem das letztere das höchste Mol.-Gewicht besitzt. Analog haben die Lösungen von salpetersaurem Strontian ein höheres Molekulargewicht als das entsprechende Zinknitrat und doch ein kleineres spec. Gewicht. Auch bei gleichem elektropositivem Bestandtheil kann sich die Reihenfolge der obigen Grössen umkehren. Das spec. Gewicht der Lösungen der Fluorverbindungen des Kaliums und Natriums ist höher als das der entsprechenden Chlorverbindungen nnd doch ist ihr Molekulargewicht kleiner.

Löst man den Molekulargewichten entsprechende Mengen der verschiedenen Salze in gleichen Mengen Wasser, so nimmt im Allgemeinen in derselben Gruppe bei den verschiedenen Gliedern die Verdichtung mit dem Molekulargewicht zu.

Ausnahmen sind Natrium- und Kaliumcarbonat. — Kalium- und Natriumacetat. — Natrium- und Kaliumtartrat, wo stets für die Natriumverbindung die Contraction grösser als für die Kaliumverbindung ist. Dasselbe ergiebt sich bei Vergleichung von Kaliumchlorid und -jodid, von Kaliumnitrat und -chlorat.

Im Allgemeinen führt meist dasjenige Salz die geringere Contraction herbei, welches die grössere Löslichkeit besitzt. Hierbei sind natürlich nur Salze derselben Gruppe zu vergleichen.

Ausnahmen bilden: Chlorcalcium, das leichter löslich ist als Chlorstrontinm und Chlorbarium und doch eine grössere Contraction herbeiführt, vielleicht in Folge einer Hydratbildung. Ebenso liefert das leichter lösliche Natriumnitrat eine grössere Contraction als das Kaliumnitrat.

Die Ammoniumsalze müssen ganz ausser Betracht bleiben, da sie wie gewöhnlich sich gar nicht den anderen Alkalisalzen anschliessen.

Digitized by Google

Analoge Verbindungen, die im festen Zustand durchweg grösseres spec. Gewicht besitzen, haben oft in molekular gleich concentrirten Lösungen ein kleineres, so ist es z. B. bei den Kalium- und Natriumverbindungen wie die folgenden Zahlen zeigen.

Specifische Gewichte im festen Zustande				Specifische Gewichte in Lösung 1 Mol. Salz + 200 Mol. H_2O		
Ka-Verbindungen		Na-Verbindungen		Ka-Verb.	Na-Verb.	
K	0·865	Na	0·973			
KOH	2·044	NaOH	2·130	1·0144	1·0124	THOMSEN 18°
KCl	1·977	NaCl	2·150	1·0130	1·0110	GERLACH 15°
				1·0136	1·0118	THOMSEN 18°
KBr	2·690	NaBr	3·054	1·0230	1·0216	KREMERS 19·5°
KJ	3·070	NaJ	3 550	1·0335	1·0318	THOMSEN 18°
KFl	2·481	NaJ	2·766	1·0133	—	KOHLRAUSCH 18°
				—	1·0115	GERLACH 15°
KNO_3	2·092	$NaNO_3$	2·130	1·0173	1·0160	THOMSEN 18°
$KClO_3$	2·331	$NaClO_3$	2·289	100 H_2O 1·0412	100 H_2O 1·0384	NICOL 20°
K_2CO_3	2·290	Na_2CO_3	2·476	1·0334	1·0301	GERLACH 15°
K_2SO_4	2·647	Na_2SO_4	2·655	1·0380	1·0350	THOMSEN 18°

Der Verlauf der oben besprochenen Curven ist bei einzelnen Gruppen von Salzlösungen stärker gekrümmt als bei anderen.

In einzelnen Fällen schneiden sich die Curven, so die von $(NH_4)_2SO_4$ und $NaNO_3$. Ferner die Curven von K_2CO_3 und $MgSO_4$, bei $KC_2H_3O_2$ und NaCl findet beinahe Berührung statt.

Zwischen den Volumen und damit auch den Dichten, welche Lösungen verschiedener Salze, die in gleichen Volumen gleich viel Moleküle gelöst enthalten, besitzen, bestehen ausser den eben angeführten allgemeinen eine Reihe angenäherter numerischer Beziehungen.

GROSHANS bestimmt mit Hilfe einer Interpolationsformel

$$d = 1 + \frac{\alpha}{w + \beta},$$

wo d das specifische Gewicht, w die Wassermenge, bezogen auf die Einheit der Salzmenge, α und β Constante sind, für sehr verdünnte Lösungen den Grenzwerth des Unterschiedes zwischen dem Volumen der Lösung und des darin enthaltenen Wassers, welcher sich als das Molekularvolumen des gelösten Salzes auffassen lässt.

Es zeigt sich, dass dieser Grenzwerth sehr nahe sich als Summe zweier Constanten betrachten lässt, deren eine der Basis, deren andere der Säure entspricht, oder richtiger, dass die Molekularvolumina aller Salze zweier Basen sich um gleich viel und ebenso die aller Salze zweier Säuren sich um gleich viel unterscheiden.

Schliesst man aus den Volumen auf die Dichten, so ergiebt sich das von VALSON (8) zunächst für sehr verdünnte Lösungen aufgestellte Gesetz der Moduln.

Bei Lösungen, die auf ein Liter Wasser ein Grammäquivalent gelöst enthalten, sind die Unterschiede der spec. Gewichte gleich für je zwei Lösungen, welche zwei bestimmte Basen verbunden mit derselben Säure, oder welche zwei Säuren verbunden mit derselben Base enthalten.

Will man nach diesem Satz die Dichte einer Salzlösung finden, so addirt man zu einem Normalwerth zwei Zahlen, von denen die eine durch die Basis, die andere durch die Säure bestimmt ist. Die Zahlen nennt VALSON »Moduln«,

Digitized by Google

VALSON geht von der Dichte $d_o = 1{\cdot}015$ der Lösung des Chlorammoniums, die das kleinste spec. Gewicht hat, aus.

Diese Sätze sind nach VALSON und BENDER durch die Thatsachen bestätigt. Nach MARIGNAC (9) ist indess diese Uebereinstimmung mit der Erfahrung nur eine scheinbare, die in der Ungenauigkeit der zu Grunde gelegten Zahlen begründet ist.

Ist d die Dichte der Lösung irgend eines anderen Salzes, das sich aus dem Metallradical b und dem Säureradical s zusammensetzt, und sind m_b und m_s die ihnen entsprechenden Moduln, so ist:

$$d = d_o + m_b + m_s.$$

Der ursprünglich von VALSON aufgestellte Satz ist von BENDER (10) für Lösungen, die bis zu 4 Aequivalente enthalten, erweitert worden, BENDER vergleicht Lösungen, die im Liter Lösung gleichviel Aequivalente enthalten und gelangt zu dem Resultat: Der Unterschied der Dichten solcher Lösungen zweier Stoffe, die im Liter gleich viel (μ) Gramm-Aequivalente enthalten, ist proportional der Zahl der Aequivalente, d. h.:

$$d_\mu = d_{(\mu)o} + \mu(m_b + m_s).$$

Die von VALSON und BENDER gefundenen Moduln bei 18° sind in $\frac{1}{1000}$ der Dichte des Wassers in der Tabelle wiedergegeben; der Berechnung zu Grunde gelegt sind die Metall-Chloride, die Nitrate, in einzelnen Fällen auch die Sulfate. Mehr als zwei Stellen dürften kaum sicher sein.

	NH_4	K	Na	Li	$\frac{1}{2}$Ca	$\frac{1}{2}$Sr	$\frac{1}{2}$Ba	$\frac{1}{2}$Mg	$\frac{1}{2}$Fe	$\frac{1}{2}$Mn	$\frac{1}{2}$Zn	$\frac{1}{2}$Cd	$\frac{1}{2}$Pb	$\frac{1}{2}$Cu	Ag
VALSON	0	30	25	—	26	55	73	20	37	37	41	61	103	42	105
BENDER	0	29·6	23·5	77·0	28·2	52·2	73·9	22·1	—	—	41·0	60·6	108·7 [1]	41·3	106·9

	Cl	Br	J	NO_3	$\frac{1}{2}CO_3$	$\frac{1}{2}(SO_4)$	C_2O_5	$C_2H_3O_2$
VALSON	0	—	64	15	14	20	16	—
BENDER	0	37·0	73·3	16·0	—	—	—	— 15 [1]

[1] bis 15°.

Die Werthe bei 15° sind nach BENDER's Bestimmungen bald grösser, bald kleiner als die bei 18°.

Aus diesen Thatsachen über die Molekularvolumina verschiedener Salze in Lösungen, die ganz analog sind den für die festen Salze gefundenen, wo sich auch die der verschiedenen Natrium- und Kaliumsalze etc. um gleich viel unterscheiden, ergeben sich die von OSTWALD aufgestellten Sätze.

Mischt man Lösungen, die in einem Kilogramm je ein Grammäquivalent Basis und Säure enthalten, mit einander, so findet sich, dass die Volumänderungen von der Natur der Säure und Basis abhängig sind, dass aber die Differenz derselben bei der Neutralisation zweier verschiedener Basen durch ein und dieselbe Säure sich gleich bleibt, welche Säure man auch anwenden mag. Ebenso ist die Differenz der Volumina bei der Neutralisation beliebiger Säuren durch dieselbe Basis unabhängig von der Natur der Basis.

Einige Beispiele giebt die Tabelle, die Volumänderungen sind in Cubikcentimetern ausgedrückt. Die zwischen Kali, Natron und Ammoniak stehenden Differenzen beziehen sich auf Kali minus Natron, Natron minus Ammoniak und Kali minus Ammoniak. Die eingeklammerten Werthe hinter den Werthen der Volumänderungen drücken den Unterschied der betreffenden Säure gegen Salpetersäure aus. Man sieht, dass die ersteren Werthe bei nahestehenden Säuren in vertikaler Reihe, die zweiten in horizontaler nahezu constant sind.

Digitized by Google

Volumänderungen bei der Neutralisation.

	Kali	Diff.	Natron	Diff.	Ammoniak	Diff.
Salpetersäure	20·05	0·28	19·77	26·21	— 6·44	26·45
Salzsäure	19·52 (0·53)	0·28	19·24 (0·53)	25·81	— 6·57 (0·13)	26·09
Bromwasserstoffsäure . .	19·63 (0·42)	0·29	19·34 (0·43)	25·90	— 6·57 (0·13)	26·19
Jodwasserstoffsäure . . .	19·80 (0·25)	0·26	19·56 (0·23)	25·98	— 6·44 (0·00)	26·24
Ameisensäure	12·36 (7·69)	0·20	12·13 (7·64)	25·75	—13·59 (7·15)	25·59
Essigsäure	9·52 (10·53)	0·24	9·28 (10·49)	25·55	—16·26 (9·82)	25·78
Monochloressigsäure . . .	10·86 (9·19)	0·23	10·63 (9·14)	25·72	—15·09 (8·65)	25·94
Dichloressigsäure	12·95 (9·10)	0·24	12·70 (9·07)	25·68	—12·98 (8·54)	25·92
Trichloressigsäure . . .	17·36 (2·69)	0·29	17·07 (2·70)	25·73	— 8·67 (2·23)	26·02
Propionsäure	7·83 (12·22)	0·15	7·68 (12·09)	25·50	—17·82 (11·38)	25·65
Buttersäure	6·98 (13·07)	0·14	6·84 (12·93)	25·47	—18·63 (12·19)	25·62
Isobuttersäure	6·30 (13·75)	0·13	6·17 (13·60)	25·44	—19·27 (12·83)	25·57
Glycolsäure	9·62 (10·43)	0·10	9·52 (10·25)	26·01	—16·50 (10·06)	26·11
Milchsäure	8·27 (11·78)	0·14	8·13 (11·64)	25·87	—17·74 (11·36)	26·01
Schwefelsäure	11·90 (8·15)	0·42	11·48 (8·29)	25·83	—14·35 (7·91)	26·25
Oxalsäure	9·89 (10·16)	0·14	9·75 (10·02)	25·87	—16·12 (9·68)	26·01
Bernsteinsäure	8·23 (11·82)	0·30	7·93 (11·84)	25·56	—17·63 (11·19)	25·86
Aepfelsäure	8·62 (11·43)	0·12	8·50 (11·27)	25·94	— 17·44 (11·00)	26·08
Weinsäure	9·41 (10·64)	0·17	9·24 (10·53)	26·20	— 16·96 (10·52)	26·37

Compressibilität der Lösungen.*)

Die Untersuchung der Abhängigkeit der Compressibilität von Salzlösungen von der Concentration hat zu folgenden Resultaten geführt:

Die Compressibilität wässriger Lösungen eines und desselben Chlorides ist bei derselben Temperatur im Allgemeinen um so kleiner, je concentrirter die Lösung ist. Für verdünnte Chlorcalcium- und Chlorkaliumlösungen wollte freilich M. SCHUMANN (1) gefunden haben, dass sie bei 15° und für Chlorammonium und Chlorstrontium, dass sie bei 0° eine grössere Compressibilität als Wasser von derselben Temperatur besitzen, indess haben RÖNTGEN und SCHNEIDER (2) gezeigt, dass dies nicht der Fall ist.

Nach M. SCHUMANN (3) soll der Ausdruck

$$A = (\mu_o - \mu_p) M_s = \text{Const.}$$

gelten, wo μ_o die Compressibilität des Wassers, μ_p die wir für eine p-proc. Salzlösung und M_s das Molekulargewicht des gelösten Salzes ist, wenn man die verschiedenen Chloride vergleicht. Dass der Ausdruck aber für die verschiedenen Salze nur von derselben Grössenordnung ist, zeigen die folgenden Zahlen für $A \cdot 10^5$:

	$BaCl_2$	$(KCl)_2$	$SrCl_2$	$(NaCl)_2$	$CaCl_2$
$p = 10\%$	103	98	123	124	120
$p = 20\%$	272	226	251	231	194

Für $p = 10\%$ ist die grösste Abweichung in Theilen des kleinsten Werthes $\frac{2}{10}$, im zweiten Fall $\frac{8}{27}$.

Von einer gewissen Concentration an ist die Aenderung der Compressibilität des Wassers dem Procentgehalte p der Lösung an Salz direkt proportional, dies mit dem obigen Resultat zusammen, liefert

$$\mu_o - \mu_p = c_1 \frac{p}{M_s} = C \cdot p.$$

*) 1) M. SCHUMANN, WIED. Ann. 31, pag. 38. 1887. 2) W. C. RÖNTGEN u. J. SCHNEIDER, WIED. Ann. 31, pag. 1000. 1887. 3) M. SCHUMANN, WIED. Ann. 31, pag. 47. 1887. 4) W. C. RÖNTGEN u. J. SCHNEIDER, WIED. Ann. 29, pag. 165. 1886. 5) F. BRAUN, WIED. Ann. 31, pag. 331. 1887. 6) M. SCHUMANN, WIED. Ann. 31, pag. 4. 1887.

Digitized by Google

Würde man statt des Procentgehaltes p die Anzahl a Moleküle Salz, die in 100 Molekülen Wasser gelöst sind, betrachten, so würde sich eine hyperbolische Beziehung zwischen Compressibilität und Gehalt an Molekülen ergeben.

Statt der wirklichen Compressibilität haben W. C. RÖNTGEN und J. SCHNEIDER (4) die relativen Werthe der scheinbaren Compressibilität gemessen, nämlich den Ausdruck

$$c = (\gamma_3 - \gamma_1)/(\gamma_2 - \gamma_1).$$

Hier ist γ_1 die Compressibilität des Materials, aus dem das Picnometer gefertigt ist, γ_2 die des Wassers und γ_3 die einer Lösung.

Eine specielle Mittheilung der Zahlenwerthe ist hier ohne Bedeutung, da in denselben nicht nur die Grösse γ_3, sondern auch γ_1 und γ_2 enthalten sind, wo γ_1 sich von Substanz zu Substanz ändert.

Aus den Versuchen an Verbindungen der in der ersten und in der zweiten Reihe stehenden Elemente und Radikale

J	NO_3	Br	Cl	OH	SO_4	CO_3
H	NH_4	Li	K	Na		

ergab sich, dass die Compressibilität einer aus je einem in der ersten und einem in der zweiten Reihe stehenden Bestandtheil zusammengesetzten Verbindung meist um so kleiner ist, je weiter diese Bestandtheile in der Reihe von einander abstehen.

Die Substitution von K durch Na, sowie von Li durch K hat nur wenig Einfluss auf die Compressibilität im Vergleich zu dem Einfluss, den das Ersetzen von H durch NH_4 und von NH_4 durch Li ausübt.

Die Compressibilität der meisten Salzlösungen liegt zwischen denen der Lösungen, die gleichviel Moleküle der betreffenden Säure oder der Base enthalten, sie ist etwas kleiner als das arithmethische Mittel dieser beiden.

Zwischen den relativen molekularen Compressibilitäten, es sind dies diejenigen, die auf solche Lösungen bezogen sind, die gleichviel Moleküle in der Volumeneinheit enthalten, und der Oberflächenspannung derselben ergiebt sich, dass im Allgemeinen der grösseren Compressibilität die grössere Oberflächenspannung entspricht.

Die Compressibilität von Salzlösungen ist von der Temperatur abhängig.

F. BRAUN (5) findet für eine ca. 22 proc. Salmiaklösung von 1° bis 18° eine Abnahme um ca. 3 §.

M. SCHUMANN (6) fand, dass verdünnte Salzlösungen durchweg wie das Wasser eine mit der Temperatur abnehmende Compressibilität besitzen; Chlorammonium und Chlorbarium und wahrscheinlich auch Chlorkalium besitzen diese Eigenschaft bis zu den grössten Concentrationen.

Es frägt sich, wie die Compressibilität einer Salzlösung abhängt von der der Componenten. Man kann dabei drei Annahmen machen, aus denen sich an der Hand der Beobachtungen folgende Schlüsse ergeben.*)

1. Das Wasser geht in die Lösung ein mit dem Compressionscoefficienten, den es in isolirtem Zustande hat, dann müsste man den Salzen negative Compressionscoefficienten beilegen. Sie müssten sich bei der Compression ausdehnen, was undenkbar ist.

2. u. 3. Das Salz geht mit seinem gefundenem Compressionscoefficient in die Lösung oder es ist in der Lösung ganz incompressibel, dann ist die berechnete Compressibilität des Wassers kleiner als die des isolirten. Es ist also das Wasser der Lösung durch das in ihm gelöste Salz starrer geworden. Dies tritt sowohl bei dem Salmiak als auch bei den anderen Salzen ein, also gleichgültig, ob beim Lösen Contraction oder Dilatation stattfindet.

Ausdehnung von Lösungen.

Die Ausdehnung einer grossen Anzahl von wässrigen Lösungen ist von TH. GERLACH und DE HEEN untersucht worden. Ihre Resultate sind unter einander im Wesentlichen übereinstimmende.

*) F. BRAUN, WIED. Ann. 30, pag. 267. 1887, mit diesen Ergebnissen stimmen die von RÖNTGEN und SCHNEIDER, WIED. Ann. 31, pag. 1000. 1887 gefundenen Resultate unter Annahme mittlerer Eigenschaften nicht überein, nach denen die aus Lösungen berechnete Compressibilität des gelösten Kochsalzes gleich der des ungelösten ist, indess sucht BRAUN dies Resultat zu widerlegen. WIED. Ann. 32, pag. 504. 1888.

Digitized by Google

Untersucht wurden Lösungen von:

$NaCl$, KCl, $LiCl$, NH_4Cl, $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, $AlCl_6$, Na_2SO_4, K_2SO_4 $MgSO_4$, Na_2CO_3, K_2CO_3, Weinsäure u. a.

Dabei ergab sich:

Die Ausdehnung aller wässrigen Lösungen erfolgt um so mehr proportional der Temperatur, je concentrirter dieselben sind. Die Ausdehnungscurve nähert sich aber um so mehr der des Wassers, je verdünnter sie sind.

Die Ausdehnung einer Lösung von mittlerer Concentration ist nicht die mittlere des reinen Lösungsmittels und der ganz concentrirten.

Einige Lösungen dehnen sich bis zu ihrem Siedepunkte weniger stark aus als Wasser, andere erreichen das Volumen desselben schon unter 100°, dabei ist stets ein gleich grosses Volumen bei 0° als Einheit genommen. Alle wässrige Flüssigkeiten, die sich von 0—100° weniger als das Wasser ausdehnen, durchschneiden die Wassercurve bei irgend einer Temperatur, da das Wasser in der Nähe des Dichtemaximums sein Volumen am wenigsten ändert.

Contractionsdruck resp. Dilatationszug.

Aus den Contractionen resp. Dilatationen, die einer wachsenden Concentration einer Salzlösung entsprechen, lassen sich die Contractionsdrucke resp. Dilatationszüge berechnen. Es sind dies die hydrostatischen Drucke, welche man anwenden muss, um das Gemisch von Salz und Wasser auf das Volum zu bringen, das es in Folge der Molekularkräfte annimmt.

Die folgende Tabelle enthält nach Braun diese Drucke P, wenn a Mol. Salz auf 100 Mol. Wasser vorhanden sind, den mittleren durch ein Molekül erzeugten Druck P/a; in der letzten Reihe bei V sind die Verhältnisse der Contractionsdrucke einer Metallchloridlösung zu denjenigen einer Lösung mit äquivalenter Menge Chlornatrium gegeben.

	$(NaCl)_2$						$(KCl)_2$		
a	0·5	1	2	3	4	5	0·5	1	2
P	104	199	384	556	703	838	121	224	412
P/a	208	199	192	185	176	168	242	224	206
V	1	1	1	1	1	1	1·16	1·12	1·08

	$CaCl_2$							$(NH_4Cl)_2$				
a	0·5	1	2	3	4	5	6	0·5	1	2	3	4
P	183	365	675	951	1233	1510	1773	—24·0	—64·3	—114·7	—236·9	—334·0
P/a	336·4	365·7	337·6	317·0	308·3	302·0	395·4	—48	—64·3	— 72·4	— 79·0	— 83·5
V	1·76	1·78	1·76	1·71	1·76	1·80	—					

Der Contractionsdruck resp. Dilatationszug ist der Anzahl von gelösten Salzmolekülen nicht proportional, sondern die ersten Mengen Salz erzeugen grössere Contractionsdrucke resp. Dilatationszüge als die folgenden.

Vergleicht man die Contractionsdrucke von verschiedenen Metallchloridlösungen mit äquivalenten Mengen Salz in derselben Menge Wasser, so sind sie einander proportional, bei Lösungen von Chloriden der Alkalimetalle einander nahe gleich.

Auch Mendelejeff (11) hat den Druck berechnet, der entwickelt wird, wenn $NaCl$ und $CaCl_2$ sich lösen, und findet übereinstimmend mit dem obigen, dass für jedes in 100 Mol. Wasser sich lösende Molekül $NaCl$ oder $CaCl_2$ der Druck constant ist, er entspricht im ersten Fall etwa 120 Atm., im zweiten ist er etwa dreimal grösser.

Digitized by Google

Für die Abhängigkeit der Contraction resp. Dilatation beim Lösen vom Druck und der Temperatur kann man folgende Betrachtungen anstellen:

Aus theoretischen Gründen und der Thatsache, dass die Compressibilität einer Salzlösung kleiner ist als die Summe der Compressibilitäten von Salz und Wasser, die darin enthalten sind, sowie dass die Ausdehnungscoefficienten der gesättigten Lösung grösser sind als die der ungesättigten und die dieser grösser als die des festen Salzes ist, folgt nach F. BRAUN (12):

Mit grösseren Druckkräften müssen die bei Lösung der Salze eintretenden Contractionen abnehmen, die Dilatationen zunehmen, so dass bei höheren Drucken vielleicht alle Volumänderungen in den seither als die Ausnahme betrachteten Dilatationen bestehen. Mit steigender Temperatur streben jedenfalls alle Volumänderungen, welche die Auflösungen von Salzen begleiten, einer Dilatation zu.

Specifische Wärme.*)

Eine eingehende Behandlung dieser Eigenschaft der Lösungen kann erst bei dem Artikel Wärme erfolgen. Wir theilen hier nur einiges mit, da dasselbe mit den anderen Eigenschaften der Lösungen in engem Zusammenhang steht.

Bei Untersuchungen über die specifischen Wärmen der Lösungen hat man entweder einfach Lösungen mit verschiedenem Wassergehalt genommen oder dieselben so gewählt, dass auf 1 Mol. Salz mit dem Molekulargewicht M in derselben n Moleküle Wasser kommen. $M + n\,18$ kann man dann als Molekulargewicht der Lösung betrachten und $c(M + n \cdot 18)$ stellt die Molekularwärme derselben dar.

Man hat vielfach untersucht, ob $c(M + n\,18) \gtrless n\,18$ d. h. grösser oder kleiner als die Molekularwärme des auf 1 Mol. Salz kommenden Wassers ist und hat gefunden, dass es oft bei grossen Concentrationen grösser, bei kleinen aber kleiner als dieselbe wird. Dass dieses nichts überraschendes bietet, sondern im Allgemeinen so sein muss, zeigt die folgende Betrachtung.

Es sei die specifische Wärme des Wassers 1, die der Salzlösung $c = 1 - \chi$. M sei das Molekulargewicht des gelösten Salzes, n die Zahl der auf 1 Mol. Salz kommenden Wassermoleküle, dann wird die Molekularwärme der Lösung sein

$$(1-\chi)(M + 18n).$$

Es frägt sich nun, ob in

$$(1-\chi)(M + 18n) = 18n + \alpha.$$

α eine positive oder negative Grösse ist. Die Gleichung lässt sich auch schreiben

$$M - \chi M + 18n - 18n\chi = 18n + \alpha,$$
$$M - \chi(M + 18n) = \alpha.$$

Ist $n = 0$, also für reines Salz wird, da $\chi < 1$ ist, jedenfalls α positiv, dasselbe ist für sehr kleine n der Fall, da χ nie grösser als 1 werden kann.

Ob für grosse n, α positiv oder negativ ist, hängt von der Art der Veränderung von χ mit n ab, sobald χ langsamer abnimmt als n anwächst, muss α negativ werden, dann wird das Glied $-\chi\,18n$ mehr und mehr wachsen. Dies ist aber bei fast allen Salzlösungen für niedrige Con-

*) 1) A. BLÜMCKE, WIED. Ann. 23, pag. 161. 1884. 2) HAMMERL, Compt. Rend. 99, pag. 902. 1879; Beibl. 4, pag. 97. 3) SCHÜLLER, POGG. Ergbd. 5, pag. 116 u. 192. 1871. 4) A. v. REISS, WIED. Ann. 10, pag. 291. 1880; C. LÜDEKING, WIED. Ann. 27, pag. 72. 1886. 5) DUPRÉ-PAGE, Phil. Mag. (4) 38, pag. 158. 1869; SCHÜLLER, Inaug.-Diss. Bonn 1869; POGG. Ann. Ergbd. 5, pag. 116 u. 192. 1879; A. BLÜMCKE, WIED. Ann. 25, pag. 154. 1885. 6) F. ZETTERMANN, Journ. de Phys. 10, pag. 312. 1881; Beibl. 5, pag. 737. 7) PAGLIANI, N. Cim. (3) 12, pag. 229. 1883; Beibl. 7, pag. 449.

Digitized by Google

centrationen der Fall, indem sich χ asymptotisch der Null nähert. Die Verhältnisse sind also die, dass bei grossen Concentrationen α positiv, dann allmählich Null wird, um dann negativ zu werden.

Der Werth Null ist bestimmt durch

$$M = \chi (M + 18n).$$

Die obige Relation findet sich ziemlich bestätigt, sie lautet:

Soll die Molekularwärme einer Lösung gleich der des in ihr enthaltenen Wassers sein, so muss die Abweichung der specifischen Wärme von der Einheit, multiplicirt mit dem Molekulargewicht des Salzes, plus der des auf 1 Mol. Salz kommenden Wassers gleich dem Molekulargewicht des Salzes sein.

Bei den wässrigen Lösungen muss also, falls nicht ganz besondere Verhältnisse eintreten, der Unterschied zwischen der Molekularwärme der Lösung und der des Lösungsmittels $\alpha = [c(M + mn) - mn]$ mit abnehmender Concentration, allmählich abnehmen, oft von einem positiven Werth beginnend, und geht durch Null zu negativen über.

Einige Beispiele giebt das Folgende:

$SO_3 + nH_2O$.

$n = 5$	10	20	50	100	200
$\alpha = 2·7$	2·0	1·2	0·0	— 3	— 5.

$HCl + nH_2O$.

$n =$ 10	20	50	100	200
$\alpha =$ — 17·8	— 21·9	— 27	— 30	— 39.

$NaOH + nH_2O$.

$n =$ 7·5	15	30	50	100	200
$x =$ + 13·2	2·2	— 7	— 15	— 19	— 22.

$NH_4OH + nH_2O$.

$n =$ 30	50	100
$\alpha =$ + 33	34	33.

$NaCl + nH_2O$.

$n =$ 10	20	30	50	100	200
$\alpha =$ + 8·5	1·0	— 4	— 8	— 12	— 22.

$NH_4Cl + nH_2O$.

$n =$ 7·5	10	25	50	100	200
$\alpha =$ + 8·3	+ 1·6	— 6·4	— 7	— 9	— 12.

$NH_4NO_3 + nH_2O$.

$n =$ 5	20	50	100
$\alpha =$ + 28·7	18	10	8.

Natriumsulfat, $Na_2SO_4 + nH_2O$.

$n =$ 65	100	200
$\alpha =$ 0	— 13	— 26.

Natriumacetat.

$n =$ 20	50	100	200
$\alpha =$ + 31	21	17	20.

Nur das Quecksilberchlorid (1) verhält sich entgegengesetzt, hier ist die Differenz bei den verdünntesten Lösungen positiv, wird dann Null und zuletzt stark negativ. Für den Procentgehalt $p = 1·02$ ist $\alpha = 7·8$, $p = 2·07$, $\alpha = -11·7$, $p = 3·30$, $\alpha = -16·88$.

Bei den alkoholischen Lösungen (1) von Quecksilberchlorid, Manganchlorür, Zinkchlorid Eisenchlorid nimmt die stets positive Differenz stetig zu.

Die Abhängigkeit der Molekularwärme $M \cdot W$ einer Lösung von der Zahl der darin enthaltenen Wassermoleküle kann man durch Interpolationsformeln

Digitized by Google

$$M \cdot W = 18n + a + \frac{b}{n} + \frac{c}{n^2}$$

darstellen, wo *a*, *b*, *c* positiv oder negativ sind.

Für Schwefelsäure giebt z. B. HAMMERL (2) folgende Gleichung

$$M \cdot W = 18n - 28{\cdot}39 + \frac{151{\cdot}3}{n} - \frac{242{\cdot}1}{n^2}.$$

MARIGNAC hat untersucht, ob sich die Molekularwärmen der Lösungen von Salzen als Summen darstellen lassen, von denen der eine Summand nur von der Säure, der andere nur von der Basis abhängig ist. Etwa die Hälfte der untersuchten Substanzen genügte dieser Annahme, die andere nicht. Die Abweichungen lagen bald nach der einen, bald nach der anderen Seite und überstiegen bei weitem die Beobachtungsfehler. Die grössten Abweichungen zeigten die folgenden Substanzen und zwar gegenüber den berechneten Werthen.

Zu gross: $ZnCl_2$, $CuCl_2$, KNO_3, H_2SO_4, $C_2H_4O_2$, $ZnC_4H_6O_4$, $NiC_4H_6O_4$, $H_2C_2O_4$, H_2CrO_4, $(NH_4)_2\,CrO_4$.

Zu klein: HCl, HNO_3, $Cu(NO_3)_2$, $KC_2H_3O_2$, $K_2C_2O_4$, $NiCl_2$, $Ni(NO_3)_2$.

Bei Lösungen in Alkohol (spec. Wärme $= \gamma$) ändert sich wie bei wässrigen die Grösse (1)

$$\alpha = c\ (M + mn) - mn\gamma$$

mit abnehmendem n, also wachsendem Procentgehalt p derart, dass α von negativem Werth durch die Null zu grossen positiven Werthen steigt, in einzelnen Fällen fehlt der negative Theil, so bei den bisher untersuchten alkoholischen Lösungen von $HgCl_2$, $MnCl_2$, $ZnCl_2$, Fe_2Cl_6, wo die Grösse α schon bei relativ kleinen Werthen von p positiv ist.

Nur wenige Bestimmungen liegen vor für die specifische Wärme von Lösungen von festen Körpern in anderen Flüssigkeiten als Wasser und Alkohol; die Versuche erstrecken sich nur auf Lösungen in Schwefelkohlenstoff.

Setzt man die Molekularwärme des Schwefelkohlenstoffs $= 18{\cdot}1$, und bildet die Differenz

$$c(M = mn) - 18{\cdot}1n = \alpha,$$

so wird, so weit die Versuche reichen, α stets positiv, zeigt aber meist eine Abnahme.

Die früher betrachteten Grössen χ sind hier eben sehr klein und gehört daher schon ein sehr grosses n dazu, um ein negatives α zu erzeugen.

Für Lösungen von Br in CS_2 und J in CS_2 ist die specifische Wärme gerade gleich der mittleren specifischen Wärme der von J und Br im flüssigen Zustand und der von CS_2.

Bei einer Reihe von Gemischen, bei denen keine Wechselwirkung zwischen den Componenten anzunehmen ist, vor allem keine Bildung von Hydraten etc., die sich event. bei Temperatursteigerungen dissociiren, ist die specifische Wärme der Mischung sehr nahe gleich der mittleren specifischen Wärme der Bestandtheile.

So ist es bei Mischungen aus Chloroform und Schwefelkohlenstoff, Benzol und Schwefelkohlenstoff, Benzol und Chloroform (3).

Einen eigenthümlichen Gang in den specifischen Werthen zeigen die Gemische von Alkoholen mit Wasser, die Gemische von organischen Säuren mit Wasser etc.

Als Beispiel geben wir die von REISS (4) für Wasser-Essigsäuregemische erhaltenen Werthe, sowie die von LÜDEKING (5) für Ameisensäure erhaltenen. c ist die beobachtete specifische Wärme, c_1 die unter der Annahme berechnete, dass die specifische Wärme des Gemisches die mittlere der beiden Bestandtheile ist, die Contraction giebt die Volumänderung beim Mischen für p-Gewichtstheile Säure in 100 Thln. Mischung.

Essigsäure.

p	Contraction	c/c_1	p	Contraction	c/c_1
100	—	—	56·0	1·0324	1·040
93·2	1·0148	0·989	53·0	1·0319	1·036
87·8	1·0218	0·989	50·0	1·0313	1·025
85·0	1·0243	1·007	47·0	1·0301	1·024
82·0	1·0267	1·027	38·0	1·0259	1·021
77·6	1·0300	1·034	28·1	1·0211	1·022
70·3	1·0320	1·031	19·3	1·0155	1·022
67·0	1·0327	1·021	10·8	1·0093	1·017
64·5	1·0326	1·016	5·4	1·0045	1·011
62·0	1·0328	1·032	2·7	1·0023	1·007
59·0	1·0326	1·034	0·0	—	—

Ameisensäure.

p	c	c/c_1	p	c	c/c_1
100	0·536	1·000	29·9	0·846	0·983
83·6	0·669	1·093	24·2	0·873	0·984
71·9	0·696	1·044	20·3	0·891	0·984
63·0	0·703	0·993	14·5	0·917	0·984
56·1	0·721	0·974	11·3	0·932	0·984
46·0	0·783	0·996	7·6	0·948	0·984
38·9	0·808	0·986	6·0	0·960	0·987
33·8	0·827	0·981	4·8	0·969	0·991

Eine genauere Untersuchung des Verhaltens der verschiedenen Fettsäuren bei wachsendem Zusatz von Wasser hat LÜDEKING ergeben, dass die Grösse c/c_1 ausgesprochene Maxima und Minima hat. Für alle Säuren steigt, mit Ausnahme der Essigsäure, der betreffende Werth erst schnell zu einem Maximum (bei der Essigsäure sinkt er erst zu einem Minimum unterhalb der Einheit, um dann zu dem Maximum anzusteigen), von dem Maximum sinkt er mehr oder weniger regelmässig zur Einheit, bei der Ameisensäure sinkt er erst noch zu einem Minimum kleiner als eins, um dann allmählich sich steigend der Einheit zu nähern.

Das verschiedene Verhalten der Ameisensäuren und der anderen tritt auch in der folgenden Tabelle hervor. Bei der Ameisensäure sinkt α mit n, bei den anderen steigt es mit n.

n	Ameisensäure		Essigsäure		Propionsäure		Buttersäure	
	$M \cdot W$	α	$M \cdot W$	α	$M \cdot W$	α	$M \cdot W$	α
½	36·75	27·75	39·19	30·19	48·97	39·97	56·11	47·11
1	44·55	26·55	50·02	32·02	61·64	43·64	67·20	49·20
2	59·09	23·09	68·4	32·40	79·52	43·52	84·71	48·71
3	78·35	24·35	87·7	33·7	99·70	45·70	103·78	49·78
5	112·49	22·49	184·5	34·5	138·90	48·90	141·26	51·26
10	201·29	21·29	216·0	36·0	233·60	53·60	263·10	83·10

Die Gemische von Alkoholen und Wasser (5) zeigen die Eigenthümlichkeit, dass sie die grösste vorkommende spec. Wärme besitzen, indem sie die spec. Wärme des Wassers, das von allen ungemischten Körpern die grösste besitzt, wenn sie demselben in kleinen Quantitäten zugesetzt werden, ein wenig erhöhen.

Einige Werthe giebt die folgende Tabelle, p ist die in 100 Thln. der Mischung enthaltene Alkoholmenge.

Digitized by Google

Für den Aethylalkohol finden sich folgende Werthe:

p	c beob.	c_1 ber.	c/c_1	p	c beob.	c_1 ber.	c/c_1
14·9	1·039	0·942	1·103	49·9	0·910	0·806	1·128
20·0	1·046	0·923	1·133	54·1	0·883	0·791	1·116
22·6	1·044	0·913	1·143	54·5	0·879	0·789	1·114
28·6	1·035	0·890	1·164	58·2	0·859	0·775	1·108
35·2	1·008	0·864	1·167	73·9	0·777	0·717	1·077
44·4	0·961	0·829	1·160	83·0	0·717	0·682	1·052
49·5	0·916	0·810	1·131	100	0·612	0·612	—

Die mittlere spec. Wärme steigt erst langsam über die Einheit, erreicht ein Maximum bei einer 20proc. Lösung, um dann wieder bis zu dem dem reinen Alkohol zukommenden Werth abzunehmen.

Berechnet man das Verhältniss zwischen der beobachteten spec. Wärme und der unter der Annahme der mittleren Eigenschaften berechneten, so steigt dies zunächst an bis zu einem bei einer etwa 30proc. Lösung liegenden Maximum, um dann langsam zu fallen.

Die folgenden Werthe für verschiedene Alkohole rühren von F. ZELTERMANN (7) her, sie zeigen einen analogen Verlauf wie die für Aethylalkohol.

p	CH_4O	CH_4O	C_3H_8O
10	1·018	1·052	1·055
20	0·989	1·043	1·082
30	0·966	1·012	1·032
40	0·902	0·946	0·972
50	0·841	0·878	0·908

Für den Propylalkohol und den Isobutylalkohol findet PAGLIANI (7):

Propylalkohol.				Isobutylalkohol.	
M	c	M	c	M	c
C_3H_8O	0·659	$C_3H_8O + 5H_2O$	0·972	$C_4H_{10}O$	0·686
$C_3H_8O + \frac{1}{2}H_2O$	0·733	$C_3H_8O + 6H_2O$	1·003	$C_4H_{10}O + 50H_2O$	1·086
$C_3H_8O + H_2O$	0·785	$C_3H_8O + 10H_2O$	1·050	$C_4H_{10}O + 70H_2O$	1·067
$C_3H_8O + 2H_2O$	0·854	$C_3H_8O + 15H_2O$	1·094		
$C_3H_8O + 3H_2O$	0·903	$C_3H_8O + 30H_2O$	1·079		

Innere Reibung der Lösung.*)

Den Begriff der inneren Reibung haben wir bereits in dem Artikel Aggregatzustand erörtert. Der dort definirte Reibungscoefficient lässt sich nach MAXWELL in zwei Theile zerlegen, den Starrheitsmodul E und die Relaxationszeit T, beide hängen von der Temperatur ab. Unter ihrer Einführung und Discussion ihrer Eigenschaften hat GRÄTZ (1) folgende Formel aufgestellt:

*) 1) L. GRAETZ, WIED. Ann. 34, pag. 25. 1888. 2) Bei SV. ARRHENIUS beschrieben, Zeitschr. f. phys. Chem. 1, pag. 285. 1887; Beibl. 11, pag. 683. 3) F. T. SLOTTE, WIED. Ann. 20, pag. 257. 1883. 4) O. GROTRIAN, WIED. Ann. 8, pag. 529. 1879. 5) S. PAGLIANI u. E. ODDONE, Atti R. Acad. Torino 22, pag. 211. 1887; Beibl. 11, pag. 415. 6) K. NOACK, WIED. Ann. 28, pag. 666. 1886; S. PAGLIANI u. E. ODDONE, Atti di Torino 22, 1887; Beibl. 11, pag. 415. 7) WIJKANDER, Beibl. 3, pag. 8. 1879. 8) OUDEMANS, Inaug.-Diss. Bonn 1866. 9) J. TRAUBE, Chem. Ber. 19, pag. 871. 1886; Beibl. 11, pag. 309. 10) SV. ARRHENIUS, Zeitschr. f. phys. Chem. 1, pag. 285. 1887; Beibl. 11, pag. 683. 11) J. TRAUBE, Chem. Ber. 19, pag. 871. 1886; Beibl. 11, pag. 309; S. PAGLIANI u. A. BATELLI, Ann. R. Ist. Tecn. 13. Turin 1884—1885; Beibl. 10, pag. 221. 12) A. WIJKANDER, Lunds Physiogr. Sellsk. Jubelsk. 1878; Beibl. 3, pag. 8.

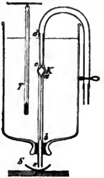
Digitized by Google

$$\eta = A \frac{t_0 - t}{t - t_1}.$$

Hier sind A und t_1 unbekannte Constante für jede Flüssigkeit, t_0 ist die kritische Temperatur und t die Beobachtungstemperatur. Die Formel ist zunächst für ungemischte Flüssigkeiten mit gutem Erfolg geprüft worden.

Von Apparaten zur Bestimmung der inneren Reibung wäre noch der folgende von OSTWALD (2) zu erwähnen.

Die zu untersuchende Flüssigkeit wird aus dem Schälchen S in die Kapillarröhre und die Röhre K gesogen, indem man an dem Ende des über d gezogenen Schlauches saugt. Man bestimmt die Zeit, die zum Ausfluss der Flüssigkeit aus K nöthig ist. Zur Constanterhaltung der Temperatur befindet sich das Capillarrohr in einer unten ab gesprengten Flasche. Passende Dimensionen sind z. B. folgende:


(Ch. 234.)

Das Capillarrohr hat eine Länge von 14·45 Centim., einen Querschnitt von 0·00111 Centim.², die Kugel ein Volumen von 0·9486 Centim.³ Man lässt zunächst Wasser und dann die zu untersuchende Flüssigkeit durchlaufen und erhält dadurch die Reibung der betreffenden Flüssigkeit in Bezug auf Wasser.

Setzt man zu irgend einer Flüssigkeit eine andere, so ändert sich der Reibungscoefficient und zwar in einer Weise, die sich bisher noch nicht theoretisch ableiten lässt.

Besonders eingehend ist das Verhalten der Salze untersucht worden, theils um die innere Reibung selbst kennen zu lernen, theils auch wegen ihrer Beziehungen zu der elektrischen Leitungsfähigkeit.

Vor allem ist zu beachten, dass ein steigender Zusatz einer Substanz den inneren Reibungscoefficienten η resp. dessen reciproken Werth, die Fluidität $f = 1/\eta$, durchaus nicht stets in demselben Sinne ändert, sondern dass Maxima und Minima eintreten.*)

Die Reibungscoefficienten η einer Lösung von zwei Nichtelektrolyten lassen sich nach S. ARRHENIUS, Zeitschr. f. phys. Chem. 1, pag. 285. 1887, sehr befriedigend durch eine Gleichung

$$\eta = A^x B^y$$

darstellen, wenn dieselbe x Volumprocente des einen und y Volumprocente des anderen enthält. A und B sind zwei dem betreffenden Körper eigenthümliche Constanten. Die Messungen erstreckten sich auf Lösungen, die bis zu 10 Volumprocent des dem Wasser zugesetzten Körpers enthielten.

Messungen an Gemischen von Wasser und Elektrolyten bestätigen ebenfalls die obige Formel, ebenso Lösungen von einem Nichtelektrolyt und einem Elektrolyt, sowie von zwei Elektrolyten, wenn auch im letzten Fall die Uebereinstimmung weniger vollkommen ist.

---

*) Die Reibung der Lösungen anorganischer Substanzen in Wasser ist besonders untersucht worden von POISEUILLE, Mém. de l'Institut 9, pag. 433. 1846; Ann. Chim. Phys. (3) 21. GIRARD, Mém. de l'Institut 1813—15, pag. 249; 1816, pag. 187, 260. GRAHAM, Chem. Phys. Researches 1861, pag. 600. HÜBENER, POGG. Ann. 150, pag. 248. 1873. SPRUNG, POGG. Ann. 159, pag. 1. 1876. SLOTTE, WIED. Ann. 14, pag. 13. 1881; 20, pag. 257. 1883. J. WAGNER, WIED. Ann. 18, pag. 259. 1883. SV. ARRHENIUS, Zeitschr. f. phys. Chem. 1, pag. 285. 1887; Beibl. 11, pag. 683 u. a.

Digitized by Google

Es dürfte die obige Gleichung indess nur als eine Interpolationsformel zu betrachten sein, die sich deshalb besser als die einfache Formel

$$\eta = ax + by$$

den beobachteten anschliesst, weil sie noch quadratische Glieder und höhere enthält.

In Bezug auf den Einfluss der Temperatur und der Concentration lassen sich die untersuchten Salze in 2 Gruppen theilen.

1. Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium, Kaliumnitrat, Kaliumchlorat, Chlorammonium, Bromammonium, Jodammonium, Ammoniumnitrat, Bariumnitrat.

(Für Kaliumnitrat sind die Erscheinungen von Girard beobachtet, für Bariumnitrat von Wagner, für die anderen Salze von Sprung).

Ein Beispiel giebt die folgende Tabelle:

Chlorammonium.

	Wasser	3·67 § $s = 1·011$	8·671 § $s = 1·027$	15·678 § $s = 1·047$	23·37 § $s = 1·068$
0	649·2	613·8	582·9	554·2	539·4
10	475·0	463·9	448·4	436·9	437·9
20	365·6	361·8	354·8	356·2	365·2
30	293·0	292·0	294·3	300·1	309·4
40	240·7	244·0	247·8	250·4	266·2
50	202·8	207·1	211·8	220·8	234·1
60	173·7	178·0	185·1	193·1	206·5

Bei dieser ersten Gruppe vermindert bei niedrigen Temperaturen und erhöht bei höheren Temperaturen das gelöste Salz die Zähigkeit des Wassers und zwar um so mehr, je concentrirter die Lösung ist; ferner ist die Temperatur, bei der Wasser- und Salzlösung gleiche Zähigkeit zeigen, um so höher, je geringer die Concentration der Lösung ist. Stellt man graphisch die Abhängigkeit der Zähigkeit von der Concentration dar, so sind alle Curven nach unten convex, die Minima der Zähigkeiten entsprechen bei 0° der schwächsten, bei hoher Temperatur der stärksten Concentration. Bei zwischenliegenden Temperaturen zeigt sich aber ein wahres Minimum, das um so concentrirteren Lösungen entspricht, je niederer die Temperatur ist. Bei zunehmendem Salzzusatz sinkt also zunächst die Zähigkeit, um dann wieder zu steigen.

Aus dieser Verschiebung der Zähigkeitsminima mit der Temperatur folgt, dass dieselben nicht bestimmten gebildeten Hydraten entsprechen, wenn sie auch mit der Existenz derselben zusammenhängen mögen.

2. Kaliumsulfat, Chlornatrium, Bromnatrium, Jodnatrium, Natriumnitrat, Natriumchlorat, Natriumsulfat, Ammoniumsulfat, Chlorbarium, Chlorstrontium, Chlornatrium, Chlorlithium, Magnesiumsulfat, die Salze der Schwermetalle und viele andere.

Ein Beispiel giebt folgende Tabelle:

Chlorstrontium.

	Wasser	7·18 § $s = 1·0661$	12·53 § $s = 1·1198$	21·45 § $s = 1·2194$	31·62 § $s = 1·3515$
10	475·0	530·2	587·9	733·2	1107·5
20	365·6	412·7	463·4	585·8	895·5
30	293·0	333·3	376·9	477·5	738·8
40	240·7	278·5	313·0	399·2	614·7
50	202·8	236·3	266·9	341·2	528·9

Digitized by Google

Bei diesen ist innerhalb der Temperaturgrenzen 0 und 60° die Reibung stets grösser als die des Wassers und es zeigt sich bei einer genaueren Discussion, dass meist auf sie die Temperaturerhöhungen einen geringeren Einfluss als auf das Wasser ausüben.

Vergleicht man die Ausflusszeiten gleich concentrirter Lösungen, die gleich viel Salz in gleichen Gewichtstheilen Lösung enthalten von durchaus gleich constituirten Salzen, so ergiebt sich, dass bei allen Temperaturen die Zähigkeit der Salzlösung um so grösser ist, je kleiner bei derselben Basis das Molekulargewicht der Säure oder je kleiner bei derselben Säure das Molekulargewicht der Basis ist.

Im speciellen bestätigt sich dieser Satz unter anderem an folgenden Beispielen:

1. Von den Salzen, die die Metalle K, Na, NH_4 enthalten und die Säuren

$$HCl,\ HNO_3,\ HClO_3,\ HBr,\ HJ,$$

hat stets das Chlorid die grösste, das Jodid die kleinste Zähigkeit.

Ebenso verhalten sich allgemein auch die Chloride und Nitrate von

Ba, Sr, Ca, Co, Ni, Zn, Cd, Cu, Mn.

2. Bei den Salzen, die die Säuren

$$HCl,\ HNO_3,\ HClO_3,\ HBr_3,\ HJ$$

und die Metalle

$$Na,\ K,\ NH_4$$

enthalten, hat stets das Natriumsalz die grösste, das Ammoniumsalz die kleinste Zähigkeit.

Für die Nitrate und Chloride ist entsprechend den Atomgewichten die Reihenfolge der Zähigkeiten

Mn(Co, Ni), Cu, Zn, Cd.

Für die Sulfate ist aber die Reihenfolge eine andere.

Mn, Zn, (Co, Ni) Cu, Cd.

Statt dass man gleich concentrirte Lösungen vergleicht, kann man auch Lösungen zusammenstellen, die gleiche molekulare Mengen im Volumen enthalten.

Bezeichnet d die Dichte einer Lösung, p den Procentgehalt und M das chemische Molekulargewicht des gelösten Stoffes, so giebt bekanntlich

$$n = \frac{p\,d}{M}$$

ein relatives Maass für die Zahl der in der Volumeneinheit enthaltenen Moleküle. Durchgreifendere Regelmässigkeiten haben sich auch hier nicht ergeben.

Isomorphe Salze haben im Allgemeinen in molekular gleich concentrirten Lösungen gleiche Zähigkeiten, so Nickel- und Kobaltsulfat, Magnesium- und Zinksulfat.

Einige andere Beziehungen hat Slotte für die specifische Zähigkeit aufgestellt, diese ist bestimmt durch $\frac{100\eta}{\eta_i}$ (η ist der Reibungscoefficient der untersuchten Substanz, η_i der des Wassers).

In der folgenden Tabelle sind die specifischen Zähigkeiten für 20° und verschiedene Werthe von n zusammengestellt. Jede Zahl in der Tabelle bezieht sich auf eine Verbindung, die man erhält, wenn man in der überschriebenen Formel statt M das in der entsprechenden horizontalen Reihe stehende chemische Zeichen einsetzt (3).

$1000\,n$		MNO_3	MCl	$M_2Cr_2O_4$	M_2SO_4	M_2CO_3	M_3PO_4
50	H	57	57	58	62	—	65
	NH_4	55	56	60	63	—	—
	K	56	56	61	63	65	—
	Na	58	59	70	69	72	91

Digitized by Google

1000n		MNO_3	MCl	$M_2Cr_2O_4$	M_2SO_4	M_2CO_3	M_3PO_4
100	H	59	59	60	68	—	75
	NH_4	54	55	65	69	—	—
	K	55	56	66	69	67	—
	Na	60	62	92	87	96	(170)
150	H	60	61	63	76	—	87
	NH_4	54	55	70	77	—	—
	K	55	56	73	—	89	—
	Na	62	65	—	—	132	—
500	H	70	72	96	132	—	275

Die einbasischen Säuren und ihre Salze haben hiernach die geringste, die zweibasischen eine mittlere, die dreibasischen die grösste Zähigkeit. Die Reihenfolge der Zähigkeiten ist für jede horizontale Reihe überhaupt die gleiche. Ausnahmen finden nur statt für Na_2CrO_4 und Na_2SO_4. Nitrat nnd Chlorid haben fast gleiche Zähigkeit, ebenso das Kalium- nnd Ammoninmsalz.

Eine analoge Vergleichung bei 40° gieht entsprechende Resultate.

Ueber das Verhalten von Säuren, die Eigenthümlichkeiten hei bestimmten Concentrationen zeigen, liegen folgende Bestimmungen vor.

Schwefelsäure (4). Bei sehr concentrirten Lösungen, die nur 17·5 Thle. Wasser auf 100 Thle. H_2SO_4 enthalten, tritt ein Maximum ein. (Th. GRAHAM, Chem. and Phys. Researches, pag. 604). Bei anderen Concentrationen zeigt der Reihungs- resp. der Fluiditätscoefficient f keine Maxima und keine Minima, wohl aber der Temperaturcoefficient der letzteren, nämlich $\left(\frac{df}{dt}\right)\frac{1}{f_{18}}$, wo ft die Fluidität bei t Grad bedeutet. Sie treten hier auf bei Lösungen, die ca. 20, 50 und 85 § Schwefelsänrehydrat in Wasser enthalten.

Bei der Salpetersäure (5) tritt das Maximum der Reihungscoefficienten je nach der Temperatur hei verschiedenen Concentrationen ein und zwar bei 0° bei einer ca. 63·4 §, bei 10° bei einer 64·4 §, bei 200 bei einer 69·6 § Lösung.

Bei Mischungen von Essigsänre (6) nnd Wasser findet sich nach NOACK, abweichend wie nach WIJKANDER (7) bei Temperaturänderungen das Minimum der Fluidität stets bei denselben Concentrationen, nämlich hei einer Lösung, die nahe 77 § Essigsäure enthält, entsprechend einer Zusammensetzung $C_2H_4O_2 + H_2O$.

Die Flnidität einer 99·8 proc. Lösung ist bei 0° 57·96, die einer 79·3 proc. 19·11, die einer 0 proc. 55·56, bei 30° sind die entsprechenden Zahlen 91·88, 47·25, 124·88 bei 60°, 141·25, 89·33, 209·15.

Wie die Essigsäure so zeigen auch die Propionsäure und die Isobuttersäure Maxima der Reihungscoefficienten (von der Isovaleriansäure lassen sich keine hinlänglich concentrirten Lösungen herstellen). Auch bei diesen Säuren verschiebt sich das Maximum bei steigender Temperatur zu immer höheren Concentrationen (9).

Bei der Ameisensäure ist kein Maximum beohsehtet worden.

Da die Maxima der Reibungscoefficienten resp. Minima der Fluiditäten nicht unabhängig von der Temperatur sind, sondern bei einer Steigerung derselben fast immer anderen Concentrationen entsprechen, so ist klar, dass sie auch nicht bestimmten Hydraten zukommen, wenn sie auch bei Mischungsverhältnissen auftreten, die in der Nähe von solchen liegen.

Durch geringen Zusatz von Nichtleitern, also organischen Verbindungen zu Wasser, tritt nie eine Verminderung der Reibung ein, selbst dann nicht, wenn man zu dem Wasser einen Körper mit kleinerer Reibung setzt, wie dies für die verschiedensten Körper, die zu Wasser gesetzt wurden, ARRHENIUS (10) aus Versuchen bei Temperaturen zwischen 0 und 25° nachgewiesen hat.

Die folgende Tabelle enthält die Werthe von A (s. oben), d. h. die einer 1 proc. Lösung (dem Volumen nach) zukommende, specifische, innere Reibung.

Digitized by Google

	A bei 0° C.	A bei 24·7° C.		A bei 0° C.	A bei 24·7° C.
Methylalkohol	1·029	1·021	Aceton	1·022	1·019
Aethylalkohol	1·045	1·030	Methylformiat	1·011	1·010
Normalpropylalkohol	1·050	1·032	Aethylformiat	1·019	1·015
Isopropylalkohol	1·055	1·036	Propylformiat	1·026	1·017
Normalbutylalkohol	1·045	1·030	Methylacetat	1·026	1·018
Isobutylalkohol	1·050	1·033	Aethylacetat	1·031	1·022
Isoamylalkohol	1·043	1·031	Propylacetat	1·037	1·020
Trimethylcarbinol	1·057	1·040	Glycerin	1·035	1·023
Dimethyläthylcarbinol	1·059	1·040	Rohrzucker	1·068	1·046
Glycol	1·030	1·026	Mannit	1·051	1·043
Aethyläther	1·040	1·026	Dextrose	1·044	0·040
Allylalkohol	1·041	1·026	Milchzucker	1·046	1·040

Die nächste Tabelle enthält die Reibungscoefficienten der reinen Substanzen.

Methylalkohol (20°)	0·63	Aethyläther (20°)	0·23
Aethylalkohol (20°)	1·20	Allylalkohol (20°)	1·64
Normalpropylalkohol (20°)	2·45	Aceton (20°)	0·40
Isopropylalkohol (20°)	2·29	Aethylformiat (20°)	0·40
Normalbutylalkohol (20°)	2·81	Propylformiat (20°)	0·53
Isobutylalkohol (20°)	4·16	Methylacetat (20°)	0·41
Isoamylalkohol (20°)	4·72	Aethylacetat (20°)	0·46
Glycol (55°)	12·11	Propylacetat (20°)	0·59

Zwischen A und der eigenen inneren Reibung der Körper scheint keine Beziehung zu existiren. Mit steigender Temperatur nimmt A ab und zwar im Allgemeinen um so mehr, je grösser A selbst ist.

Wird bei allen Mischungen vom Nichtleiter mit Wasser der Reibungscoefficient bei Zusatz kleiner Quantitäten der letzteren zum ersteren erhöht, so muss jedenfalls in all den Fällen ein Maximum des Reibungscoefficienten auftreten, wo der Reibungscoefficient der betreffenden Substanz kleiner als der des Wassers ist, wenn man immer grössere Mengen der einen Substanz zu dem ersteren setzt.

Maxima der Reibungscoefficienten sind für die Mischungen von Wasser mit den allerverschiedensten Alkoholen (11) nachgewiesen worden, so mit Methyl-, Aethyl-, Amyl-, Isobutyl-, Propyl-, Isopropylalkohol und anderen.

Das Maximum entspricht aber auch hier keiner bestimmten Zusammensetzung, vielmehr besitzt bei höheren Temperaturen eine Mischung von geringerem Procentgehalt das Maximum von η als bei niederen; eine ähnliche Beziehung hat Sprung für das Minimum des Reibungscoefficienten von Salzlösungen gefunden. Es erscheint daher wahrscheinlich, dass man bei hinreichend niedrigen Temperaturen dahin gelangen kann, dass der Reibungscoefficient mit dem Gehalt an Alkohol beständig wächst.

Der Zusatz einer kleinen Menge einer Substanz zu einer grossen einer anderen erhöht indess durchaus nicht in allen Fällen die Reibung dieser, sondern in den meisten Fällen liegt die Reibung, falls nicht gerade die in grosser Menge vorhandene Substanz Wasser ist, zwischen den Reibungen der zusammengemischten Substanzen. Dies zeigen die Versuche von Wijkander (12) an den Gemischen Anilin-Benzol, Aether-Chloroform, Aether-Schwefelkohlenstoff, Aether-Alkohol, Benzol-Alkohol. Indess ist der Reibungscoefficient nie eine lineare Funktion des Gehaltes; die Gemische haben im Allgemeinen eine kleinere Reibung als sie

Digitized by Google

hätten, wenn dies der Fall wäre. Bei den Gemischen von Aether mit Chloroform und Schwefelkohlenstoff besitzen die betreffenden Curven Inflexionspunkte. Es lässt sich demnach selbst für die Gemische chemisch nicht aufeinander wirkender Stoffe kein einfaches Gesetz für die Abhängigkeit des Reibungscoefficienten des Gemisches von denen der Bestandtheile ableiten, indess ist zu beachten, dass auch Benzolate und Alkoholate entstehen können.

Elektrische Leitung.*)

Die Intensität i eines Stromes in einem Stromkreis ist bestimmt durch

$$i = \text{const.}\,\frac{E}{w},$$

wo E die Summe aller vorhandenen elektromotorischen Kräfte und w der Widerstand in dem Stromkreise ist, die Constante macht man dadurch gleich 1, dass man die Einheit der Intensität als diejenige definirt, welche die elektromotorische Kraft 1 in einem Stromkreis vom Widerstand 1 erzeugt; dann ist

$$i = \frac{E}{w}.$$

Der Widerstand in einem unverzweigten Stromkreis setzt sich additiv aus den Widerständen aller einzelnen Theile desselben zusammen.

Für einen cylindrischen Leiter ist der Widerstand

$$w = \gamma\frac{l}{q},$$

er ist proportional der Länge des Leiters l, umgekehrt proportional dem Querschnitt desselben und proportional einer Constanten γ, dem specifischen Widerstand, es ist dies der Widerstand, den ein Stab von der Querschnittseinheit und der Längeneinheit haben würde. Als Widerstandseinheit führt man entweder ein das Siemens, d. h. den Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 Meter Länge und 1 Millim.[2] Querschnitt, oder ein Ohm = 1·06 Siemens.

Statt des specifischen Widerstandes betrachtet man auch zweckmässig seinen reciproken Werth, die specifische Leitungsfähigkeit L oder das specifische Leitungsvermögen, so dass

$$\frac{1}{\gamma} = L.$$

Zur Bestimmung des Widerstandes von Lösungen, mit denen allein wir uns hier zu befassen haben, dienen eine grosse Anzahl von Methoden, die meist auf der Anwendung der WHEATSTONE'schen Brücke, einer besonderen Drahtverbindung beruhen. Entweder verwendet man dabei Ströme, die stets die Flüssigkeiten in derselben Richtung durchfliessen, dann müssen aber als Elektoden Platten aus dem Metall angewandt werden, das in der Lösung enthalten ist, resp. solche, die gleich die entstehenden Gase entfernen, damit die Polarisation, d. h. die durch die elektrolytisch abgeschiedenen Substanzen entstehende elektromotorische Kraft verschwinde, resp. man eliminirt den Einfluss der Polarisation in anderer Weise; man schaltet dann in die Brücke ein Galvanometer ein. Oder man benutzt sogen. Wechselströme, Ströme, die abwechselnd in der einen und der entgegengesetzten Richtung gehen. Dadurch wird besonders bei hinlänglich grossen Elektroden (am besten aus platinirtem Platin) die Polarisation fast vollkommen

*) 1) v. BEETZ, POGG. Ann. 117, pag. 1. 1862. 2) F. KOHLRAUSCH, WIED. Ann. 6, pag. 28. 1879. 3) C. HEIM, WIED. Ann. 27, pag. 643. 1886.

Digitized by Google

eliminirt. Dann muss in der Brücke ein Telephon oder ein Elektrodynamometer eingefügt werden.

Ehe wir uns zu den Erscheinungen der Leitungsfähigkeit selbst wenden, müssen einige allgemeine Betrachtungen vorangeschickt werden.

Das Leitungsvermögen kann man auch definiren als diejenige Stromstärke, die die elektromotorische Kraft Eins in einem Leiter von der Länge und dem Querschnitt Eins erzeugt. Stromstärke ist diejenige Elektricitätsmenge, die in der Zeiteinheit durch den Querschnitt des Leiters fliesst. Da in Elektrolyten die Electricität durch die einzelnen Salzmoleküle übergeführt wird, so ist die Menge der durch den Querschnitt gegangenen Elektricität proportional der Zahl der Moleküle, die durch den Querschnitt gewandert sind. Diese ist proportional der Anzahl m der in der Volumeinheit der Lösung befindlichen Moleküle und der Geschwindigkeit, mit der sie durch den Querschnitt wandern. Die Geschwindigkeit ist aber die Summe der Theilgeschwindigkeiten der Molekularreste, d. h. der Jonen, in die bei der Elektrolyse primär die Salzmoleküle zerfallen. Daraus folgt

$$L = (u + v)\, m,$$

$u + v$ ist eine Funktion von Lösungsmittel, Concentration etc.

Bei sehr verdünnten Lösungen, wo $u + v = \lambda$, d. h. gleich dem molekularen Leitungsvermögen (s. w. u.) ist, ist der hemmende Einfluss der Salzmoleküle auf die Bewegungen sehr unbedeutend und nur der des Lösungsmittels zu berücksichtigen.

In Folge der leichten Ausführung von Widerstandsbestimmungen mittelst der F. Kohlrausch'schen Methode mit Wechselströmen und Telephon sind in der letzten Zeit eine sehr grosse Anzahl derselben bestimmt worden, wir müssen uns auf eine Wiedergabe der hauptsächlichsten Ergebnisse beschränken. Besonders sind von neueren Untersuchungen die von F. Kohlrausch, Ostwald, Arrhenius, Bouty neben vielen anderen zu erwähnen.

Die Leitungsfähigkeiten sind von Temperatur, Druck und Concentration abhängig.

Für die Beziehung zwischen Procentgehalt p und Leitungsvermögen L kann man natürlich die Interpolationsformel aufstellen:

$$L = ap + bp^2 + cp^3 \ldots\ldots$$

Es ist dann für reines Wasser also $p = o,\ L = o$.

(Der Procentgehalt ist hier so verstanden, dass in 100 Gewichtstheilen Lösung p Gewichtstheile Salz enthalten sind.)

Statt p kann man zweckmässiger die Anzahl m der Grammäquivalente im Liter der Lösung einführen, wobei als Temperatur $t = 18°$ angenommen ist. Für verdünnte Lösungen gilt dann die Gleichung

$$L = \lambda m - \lambda' m^2.$$

λ nennt F. Kohlrausch das molekulare Leitungsvermögen der betreffenden Substanz in der Lösung, es würde das Leitungsvermögen sein, das eine Lösung haben würde, die im Liter 1 Grammäquivalent enthält, vorausgesetzt, dass von einer unendlich verdünnten Lösung bis zu ihr das Leitungsvermögen proportional der Anzahl der in ihr enthaltenen Grammmoleküle wüchse.

Mit dem Procentgehalt nimmt das Leitungsvermögen meist zu, aber langsamer als der Gehalt an Salz, d. h. b ist negativ; hat b einen hinlänglich grossen Werth, und kann man von den Salzen hinlänglich concentrirte Lösungen herstellen, so findet man ein Maximum des Leitungsvermögens. Dies ist der Fall bei folgenden Körpern.

Digitized by Google

Aetzalkalien: Kali, Natron, Ammoniak und wahrscheinlich Lithion.

Salze: Fluorkalium, Kaliumcarbonat und -Acetat, Natriumacetat, Lithiumchlorid, Calciumchlorid, Calciumnitrat, Magnesiumchlorid und Nitrat (wahrscheinlich), Zinksulfat, ferner wahrscheinlich Natriumnitrat und Ammoniumnitrat und Lithiumsulfat, möglicherweise Jodlithium und Ammoniumsulfat.

Säuren: Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, wahrscheinlich Jodwasserstoff, Salpetersäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, Essigsäure.

Bei gewissen Lösungen tritt, wie eben erwähnt, die Eigenthümlichkeit auf, dass die Leitungsfähigkeit der Lösung mit zunehmendem Salzgehalt ein Maximum zeigt. Die Schwefelsäure zeigt sogar mehrere Maxima und dazwischen liegende Minima. Es sind nämlich als Einheit $10^8 \lambda$ genommen (λ Leitungsfähigkeit des Hg) die Leitungsfähigkeit bei Lösungen, die p § enthalten:

p	30·4	84·3	92·1	100	100·05*)	100·43
	6914 (Max.)	913 (Min.)	1031 (Max.)	80 (Min.)	153	145.

Das eine Minimum entspricht genau der Säure $H_2O + H_2SO_4$.

Das Maximum entspricht aber nicht einem bestimmten Schwefelsäurehydrat, wie sich schon daraus ersehen lässt, dass es bei verschiedenen Temperaturen bei Lösungen von verschiedenem Procentgehalt p auftritt.

t	0	10	20	30	40	50	60	70
p	30·2	30·9	31·7	32·5	33·5	34·1	34·5	35·4.

Während bei den Metallen und überhaupt den Leitern erster Klasse die Leitungsfähigkeit mit der Temperatur abnimmt, so wächst sie bei den Leitern zweiter Klasse mit derselben. Während weiter bei den Metallen der Aenderungscoefficient für die verschiedenen Metalle nahezu derselbe ist, so ist dies bei den Lösungen nicht durchweg der Fall.

Die Aenderung der Leitungsfähigkeit mit steigender Temperatur lässt sich ausdrücken durch

$$L_t = L_0(1 + \alpha t + \beta t^2).$$

Bei den meisten Lösungen ist die Aenderung des Leitungsvermögens nahezu gleichförmig, d. h. es ist β ziemlich klein; nur bei den zähflüssigen, concentrirten Lösungen ($CaCl_2$, $MgCl_2$, H_2SO_4) wächst es schneller. Bei den Chloriden in verdünnter Lösung (5 §) sind die Temperaturcoefficienten α ziemlich wenig von einander verschieden; bei 0° liegt er zwischen $\frac{1}{32}$ bis $\frac{1}{37}$, bei 18° zwischen $\frac{1}{46}$ (LiCl) und $\frac{1}{52}$ (NH_4Cl). Die Coefficienten β sind verschieden und liegen für verdünnte Lösungen (5 §) zwischen $\frac{1}{8000}$ ($MgCl_2$) und $\frac{1}{13500}$ (NH_4Cl).

Mit wachsender Concentration nehmen die Temperaturcoëfficienten aller Salze mit einbasischen Säuren mit Ausnahme von $BaCl_2$ anfangs ab; bei sämmtlichen Kali- und Ammoniaksalzen, ausser dem Fluorkalium, essigsaurem und kohlensaurem Kali und Aetzkali zeigt sich diese Abnahme bis zur grössten Concentration, bei den besonders erwähnten Kaliverbindungen, sowie allen übrigen Körpern, welche ein Maximum der Leitungsfähigkeit besitzen, erreicht der Coëfficient schon vor Eintritt desselben ein Minimum und steigt dann wieder. Daher treten die Maxima bei steigender Temperatur bei höheren Concentrationen ein.

Ebenso wie die Salze des Kaliums und Ammoniums nahe gleiche Leitungsfähigkeit besitzen, so sind auch die Temperaturcoëfficienten bei ihnen nahe gleich. Dasselbe gilt von den Chloriden des Ba, Sr, Ca, den Sulfaten von Mg, Zn, Cu, endlich HCl, HBr, HJ und HNO_3.

*) Rauchende Schwefelsäure enthält Anhydrid.

Digitized by Google

Im Allgemeinen kann man sagen, dass das Leitungsvermögen eines Körpers mit der Temperaturerhöhung um so langsamer wächst, je grösser es an sich ist, so dass sich also die Unterschiede der Leitungsvermögen mit der Temperaturerhöhung im Allgemeinen vermindern.

Eine vollständige Zusammenstellung der einschlägigen Zahlen findet sich Wiedemann, Electricitätslehre, 3. Aufl., Bd. I., pag. 568 ff. Wir geben nur die folgenden, chemisch interessanten Resultate.

Die Leitungsfähigkeit einer übersättigten Lösung ändert sich beim Durchgang durch den Sättigungspunkt, so weit die bisherigen Versuche reichen, nicht in unsteter Weise. Dass auch in einzelnen Fällen beim Ausscheiden von Krystallen keine Unstetigkeit beobachtet wurde, hat darin seinen Grund, dass die Ausscheidung von einem Punkte ausgeht und die anschiessenden Krystalle den Querschnitt des Gefässes nur wenig verengern.

Untersucht wurden in dieser Hinsicht die folgenden Substanzen: Zinksulfat von W. Beetz (1), Salmiak und Natriumacetat von F. Kohlrausch (2), Zinksulfat, Natriumsulfat, Magnesiumsulfat, Natriumcarbonat, Calciumchlorid von C. Heim (3). Bei den letzten ausgedehntesten Versuchen wurde mit der Abkühlung bis 40° unter den Sättigungspunkt gegangen.

In der folgenden Tabelle sind für eine Reihe von Salzen nach F. Kohlrausch die Werthe von λ enthalten, die Leitungsfähigkeit von Quecksilber ist 10^8 gesetzt. Die Zahlen beziehen sich auf die Verbindungen, die durch eine Combination der in der entsprechenden Horizontal- und Verticalreihe stehenden Zeichen erhalten werden.

	Cl	Br	J	NO_3	$C_2H_3O_2$	$\frac{1}{2}SO_4$	$\frac{1}{2}CO_3$	OH
K	975	1036	1030	922	697	788	783	1977
NH_4	954	1029*	1016	934	—	765	—	—
Na	815	813*	845	758	546	634	555	1782
Li	701	—	758	—	—	513	—	1500
Ag	—	—	—	845	—	—	—	—
H	3232	3107	3280	3344	—	2064	—	—
$\frac{1}{2}$Ba	794	882*	881*	692	—	—	—	1661
$\frac{1}{2}$Sr	774	—	—	—	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$Ca	750	729*	734*	713	—	—	—	—
$\frac{1}{2}$Mg	719	—	—	685	—	369	—	—
$\frac{1}{2}$Zn	681*	692*	705*	—	—	336	—	—
$\frac{1}{2}$Cu	—	—	—	720*	—	326	—	—

Die Lenz'schen Beobachtungen entnommenen Werthe sind mit einem Stern bezeichnet.

Hiernach sind die molekularen Leitungsvermögen der (bestleitenden) einbasischen Säuren HCl, HJ, HBr, HNO_3 fast vollkommen gleich, während das der Schwefelsäure tiefer liegt. Aehnliches gilt auch bei Gehalten von mehr als einem Aequivalent; auch die Maxima für HCl und HNO_3 fallen bei nahe gleichen Gehalten (von 548 und 559 Mol.) zusammen, während für die zweibasische Schwefelsäure das Maximum bei einem Gehalte von 379 Mol. H_2SO_4 [758 Aeq. $(H_2SO_4)_{\frac{1}{2}}$] eintritt.

Den molekularen Leitungsvermögen der Wasserstoffsäuren folgen in weiterem Abstande der Reihe nach absteigend diejenigen der Alkalien KOH, NaOH, $Ba(OH)_2$, LiOH, welche den übrigen weit überlegen sind. Die Schwefelsäure steht den Alkalien in der Leitung nach.

Die einander entsprechenden Verbindungen von K und NH_4 einerseits, sowie die Verbindungen dieser Metalle mit Cl, Br, J, CN (nicht Fl), auch NO_3, andererseits besitzen nahe gleiches, der Reihe nach etwas geringeres, molekulares Leitungsvermögen, während das der schwefelsauren Salze tiefer steht. Noch etwas tiefer steht das Leitungsvermögen der kohlensauren und essigsauren Salze, Ebenso ist dasselbe je bei den drei Haloidverbindungen der folgenden Metalle nahezu gleich und zwar in absteigender Reihe kleiner bei Na, Ba, Sr, Ca, Li, Mg, Zn. Endlich leiten $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$ nahe gleich.

Die molekularen Leitungsvermögen der einbasischen Salze der Alkalimetalle differiren wie folgt:

	Cl	J	NO_3	$C_2H_3O_2$
K — NH_4	21	14	12	—
K — Na	160	185	164	151
K — Li	274	272	—	—

Das Leitungsvermögen der Säuren, besonders der organischen, ist besonders von W. OSTWALD untersucht worden.

Geht man von Lösungen zweier Säuren aus, die gleiche Leitungsvermögen besitzen und verdünnt dieselben um gleich viel, so bleiben auch in den verdünnteren Lösungen die Leitungsvermögen gleich.

Das Folgende giebt einige Beispiele. Zunächst sind Ameisensäure und Buttersäure zusammengestellt. Lösungen, die in 2 Litern 1 Grm.-Mol. Ameisensäure, und die in 32 Litern 1 Grm.-Mol. Buttersäure enthalten, haben gleiche Leitungsfähigkeiten und dann auch alle, die dieselbe Quantität für erstere in 2×2^p und für letztere in 32×2^p Liter enthalten. Die Tabelle giebt einige Zahlen.

Ameisensäure in		Buttersäure in	
2 Litern	1·76	32 Litern	1·81
4 „	2·47	64 „	2·56
8 „	3·43	128 „	3·59
16 „	4·80	256 „	5·04
32 „	6·63	512 „	7·02
64 „	9·19	1024 „	9·74
128 „	12·60	2048 „	13·40
256 „	17·0	4096 „	18·0
512 „	22·4	8162 „	23·8
1024 „	29·0	16324 „	31·5

In der folgenden Tabelle sind die Werthe für eine ganze Reihe von Säurelösungen zusammengestellt. p ist der Exponent in der Gleichung $v = 2^p$, die die Anzahl der Liter angiebt, in denen ein Grammmolekül gelöst ist. Der Haken ⌐ verbindet stets die Lösungen, die in zwei auf einander folgenden Vertikalreihen gleiche Leitung haben.

Buttersäure		Essigsäure		Ameisensäure		Monochloressigsäure		Dichloressigsäure		Unterphosphorige Säure		Jodsäure		Chlorsäure	
p		p		p		p		p		p		p		p	
1	0·397	1	0·520	1	1·76	1	4·99	1	25·7	1	30·9	1	42·6	1	77·9
2	0·604	2	0·755	2	2·47	2	6·98	2	34·3	2	37·9	2	50·6	2	80·2
3	0·876	3	1·08	3	3·43	3	9·53	3	43·0	3	45·8	3	59·0	3	82·3
4	1·28	4	1·51	4	4·80	4	12·9	4	52·2	4	54·1	4	66·3	4	84·0
5	1·81	5	2·12	5	6·63	5	17·3	5	60·3	5	62·1	5	72·3	5	85·3
6	2·56	6	2·94	6	9·18	6	22·9	6	67·4	6	69·1	6	76·9	6	86·4
7	3·59	7	4·08	7	12·6	7	29·6	7	72·5	7	74·1	7	80·2	7	87·9
8	5·03	8	5·64	8	17·0	8	37·8	8	76·2	8	77·8	8	81·8	8	88·7
9	7·02	9	7·75	9	22·4	9	46·8					9	83·0		
10	9·74	10	10·47	10	29·0	10	55·6								

Digitized by Google

Es zeigt sich, dass der Satz von Ostwald sehr nahe gilt.

Vergleicht man einbasische, zweibasische etc. Säuren, so soll nach Ostwald für jede Gruppe derselben der Grenzwerth, dem $\lambda = \frac{L}{m}$, d. h. das molekulare Leitungsvermögen bei immer fortschreitender Verdünnung sich nähert, nahezu eine Constante sein. Für die Fälle, wo dieser Werth bei den Versuchen lange nicht erreicht ist, erklärt er dies aus der zu grossen Concentration der untersuchten Lösung. Indess dürfte doch die vorgenommene Extrapolation oft eine zu weitgehende sein, als dass man sie ohne weiteres anwenden dürfte.

Setzt man zu der sehr verdünnten Lösung eines Salzes ein anderes Salz, das in der Lösung für sich allein das Leitungsvermögen $L_1 = (u_1 + v_1) m_1$ haben würde, und ist die Lösung so verdünnt, dass die Zahl der Zusammenstösse der Moleküle untereinander gegenüber denen mit dem Lösungswasser verschwindend klein ist, so wird die Leitungsfähigkeit des Gemisches

$$L_2 = L + L_1.$$

Bei höheren Concentrationen verliert der Satz seine Gültigkeit, weil mehr Moleküle vorhanden sind und die Zusammenstösse zwischen den Salzmolekülen selbst mit in Frage kommen.

Mischt man zwei Lösungen, die hinlänglich verdünnt sind, so wird die Leitungsfähigkeit des Gemisches das arithmetische Mittel derer der beiden Ausgangslösungen.

Die Leitungsfähigkeit ist physikalisch bestimmt durch die Geschwindigkeit, welche die Ionen bei derselben elektromotorischen Kraft erhalten. Diese Geschwindigkeit hängt aber, wie erwähnt, ab von den Widerständen, die die Ionen erfahren. Daraus erklärt sich z. B. die Beziehung des Leitungsvermögens bei verschiedenen Säuren, wie sie Ostwald gefunden.

Die zwischen Affinitätscoëfficienten und Leitungsfähigkeiten aufgestellten Beziehungen lassen sich auch daraus erklären, dass beide mit den freien Weglängen der Moleküle zusammenhängen.

Verhalten gemischter Lösungen.*)

Mischt man zwei Salzlösungen mit einander, die Salze enthalten, welche keine chemischen Wirkungen auf einander ausüben, so kann man annehmen, dass das Salz in der concentrirteren dem in der verdünnteren im Allgemeinen einen Theil des Wassers entzieht (1) oder man kann, was aber weniger wahrscheinlich ist, annehmen, dass die gelösten Salzmoleküle zu Gruppen zusammentreten, die sich in dem gemeinsamen Lösungsmittel lösen.

Stets giebt es aber Lösungen von solcher Concentration von zwei Salzen, dass sie in Bezug auf die eine oder andere Constante indifferent nebeneinander in ihren Mischungen erscheinen. Solche Lösungen nennt C. Bender (2) correspondirende, Sv. Arrhenius (3) isohydrische. Es würden also correspondirende Lösungen solche sein, die beim Mischen z. B. keine Contraction erfahren, deren Dichte das arithmetische Mittel der beiden ursprünglichen ist, der Ausdehnungscoefficient der Mischung müsste sich ebenso unmittelbar aus denen der ungemischten berechnen, weiter müsste das elektrische Leitungsvermögen das mittlere der ungemischten Lösungen sein u. s. w.

Sv. Arrhenius nennt solche Lösungen zweier verschiedener Körper deshalb

*) 1) Sv. Arrhenius, Wied. Ann. 30, pag. 57. 1887. 2) C. Bender, Wied. Ann. 22 pag. 192. 1884. 3) Sv. Arrhenius, Wied. Ann. 30, pag. 66. 1887.

Digitized by Google

isohydrisch, weil nach ihm bei deren Mischung das jedem Körper zugehörige Lösungswasser auch bei demselben verbleiben soll.

Er will dies daraus erkennen, dass wenn er zwei solche Lösungen mischt, die elektrische Leitfähigkeit die mittlere ist, wie die der ursprünglichen Lösungen. Weiter schliesst er, wenn man zwei Lösungen voo verschiedenen Säuren mischt und das specifische Leitungsvermögen der Mischung grösser als das arithmetische Mittel des specifischen Leituogsvermögen der ursprünglichen Lösuogeo ist, so hat die schwächere Säure eineo Theil des Lösungswassers der stärkeren Säure entzogen und umgekehrt.

Nach den Contractionsverhältnissen sind nach BENDER einaoder correspondirende Lösungen von Chlornatrium und Chlorkalium solche, die gleich viel Moleküle in demselben Volumen enthalten. Bezeichnet *n* diese Zahl der Moleküle, so sind weiter correspondirend:

$$NaCl_{\mu=n} \text{ uod } KCl_{\mu=n}, \quad NaNO_{3\mu=n} \text{ und } 1/_2 (BaCl_2)_{\mu=n},$$
$$(NH_4Cl)_{\mu=5/4n} \text{ und } LiCl_{\mu}=6/4n.$$

Aus den Untersuchungen der elektrischen Leitungsfähigkeiten hat ARRHENIUS noch folgeodes über isohydrische Lösungen abgeleitet.

Allgemein ergieht sich nach ihm zunächst: Diejenigeo Lösuogen, welche durch Mischung gleicher Volumioa unter einander isohydrisch hefunden worden sind, zeigen sich auch isohydrisch, weon mao ungleiche Antheile derselbeo mischt. 2. Ist eine Lösung *A* mit jeder voo zwei anderen *B* und *C* isohydrisch, so sind aoch die Lösungen *B* und *C* unter einander isohydrisch.

Man kann daher alle isohydrischeo Lösungen in einer Tabelle vereinen.

Icb möchte hervorhehen, dass Schlüsse über die Art der Vertheilung des Wassers zwischen beideo gelösten Substanzen sich aus den sogen. isohydrischeo Lösungen nicht so unmittelbar ziehen lassen, da zunächst wohl diese für die Grösse der Leitfähigkeit gar nicht in Betracht kommt.

Zu beachten ist ferner, dass es nach BOUTY im Allgemeinen zwei Lösungen *B* und *C* giebt, die zu eioer gegehenen Lösung *A* eines anderen Salzes gesetzt, die mittlere Leitungsfähigkeit ergeben. Es existiren also zu einer Lösung voo *A* zwei isohydrische von *B*.

Einfache, molekulare Verhältnisse zeigeo sich oach ARRHENIUS oicht bei den isohydrischen Lösungeo, wie sie BENDER gefunden haben will.

Zahlreiche Uotersuchuogen über diesen Gegenstand sind anch voo GEROSA veröffentlicht. Atti. R. Accad. Liocei (2) 1886. pag. 60, 89, 171, 203. Indessen dürften die Fragen noch mancher weiteren Discussion bedürfen, ehe sie spruchreif sind.

Temperatur des Dichtemaximums. Gefrierpunkt und Spannkräfte von Salzlösungen.*)

Löst man in einer Flüssigkeit einen festen, nicht flüchtigen Körper, so wird ihr Siedepunkt, ihr Erstarrungspunkt verändert, der erstere erhöht, der letztere erniedrigt. Man sagt auch im ersten Fall, die Spannkraft wird vermindert. Löst man den Körper in Wasser, so wird auch die Temperatur des Dichtemaximums herabgesetzt.

*) 1) ROSSETTI, POGG. Ann. 140, pag. 320. 2) DUFOUR, Bull. Soc. Vand., No. 47. 3) V. MEYER, Chem. Ber. 21, pag. 536. 1888; Beibl. 12, pag. 463. 4) K. AUVERS, Ibid. pag. 701. 5) E. BECKMANN, Ibid. pag. 766. 6) HENTSCHEL, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, pag. 306. 1888. 7) A. F. HOLLEMAN, Chem. Ber. 21, pag. 860. 1888. 8) CH. BLAGDEN, Phil. Trans. Lond. 78, pag. 277. 9) DESPRETZ, Ano. Chim. Phys. (2) 70, pag. 49. (Andere Versuche von DESPRETZ, ebenso wie solche von DUFOUR, Bull. Soc. Vand., No. 47, 1860, sind oicht maassgebend.) 10) ROSSETTI, Ann. Chim. Phys. (4) 17, pag. 382. 11) DE COPPET, Ann. Chim. Phys. (4) 23, pag. 366. 1871; 25, pag. 502. 1872; 26, pag. 98. 1872. 12) RÜDORFF, POGG. Ann. 114, pag. 63. 1861; 116, pag. 55. 1862; 145, pag. 599. 1871. 13) RAOULT, Die Citate sind weiter unten zusammengestellt. 14) F. M. RAOULT, Compt. rend. 96, pag. 1653; Beibl. 7, pag. 758. 15) F. M. RAOULT, Compt. rend. 98, pag. 509. 1884; Beibl. 8, pag. 371; Ann. Chim. Phys. (6) 4, pag. 401. 1885; Beibl. 9, pag. 409. 16) F. M. RAOULT, Compt. rend. 98, pag. 1047. 1884; Beibl. 8, pag. 483. 17) ROSSETTI, POGG. Ann. 140, pag. 329. 18) W. HENTSCHEL, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, pag. 306. 1888. 19) F. M. RAOULT, Compt. rend. 101, pag. 1056. 1885. 20) PATERNÒ u. NASINI, Atti R. Arc. dei Liocei (4) 3. 1886.

Digitized by Google

Temperatur des Dichtemaximums.

Die Temperatur des Dichtemaximums t des Wassers erfährt, wie erwähnt, bei Zusatz von Substanzen zu demselben eine Erniedrigung. Das Dichtemaximum ist wahrscheinlich dadurch bedingt, dass die liquidogenen Wassermoleküle beginnen, sich zu solidogenen Eismolekülen zusammenzulegen. Sinkt daher der Gefrierpunkt, so heisst das, die Bildung solidogener Moleküle tritt erst bei niedrigeren Temperaturen ein und daher muss auch die Temperatur des Dichtemaximums sinken.

Auch hier ist wie bei der Gefrierpunktserniedrigung (s. w. u.) der Ausdruck $D/M = \varepsilon_d$ der Erniedrigungscoefficient, wo D die Erniedrigung, M die Menge gelöster Substanz auf 100 Thle. Wasser bedeutet, bald constant, dann nimmt die Erniedrigung proportional dem Gehalte zu, oder D/M nimmt mit M zu oder ab. In vielen Fällen lassen sich Hydrate mit x Molekülen Wasser ermitteln, für die der Ausdruck $\frac{D}{M_x}$ constant wird, M_x ist die Menge des betreffenden Hydrates. Einige Beispiele geben die folgenden Zahlen.

Chlornatrium nach Despretz.

M	M_2	t	D	D/M	D/M_2
1·24	2·02	+ 1·19	2·81	2·271	1·399
2·48	4·07	− 1·69	5·69	2·294	1·399
3·71	6·13	− 4·75	8·75	3·319	1·427
7·43	12·58	−16	20·0	2·692	1·590

Chlornatrium nach Rossetti.

M	M_2	t	D	D/M	D/M_2
0·5	0·81	+ 3·00	1°	2·00	1·234
1	1·63	+ 1·77	2·23	2·23	1·368
2	3·27	− 0·58	4·58	2.29	1·402
3	4·93	− 3·24	7·24	2·413	1·468
4	6·62	− 5·63	7·63	2·408	1·450
6	10·06	−11·07	15·07	2·512	1·499
7	11·78	−13·69	17·69	2·527	1·502
8	13·59	−16·62	20·62	2·578	1·517

Die Untersuchungen bedürfen, wie die Abweichungen zwischen den beiden Zahlenreihen zeigen, indess entschieden einer Wiederholung.

Für Mischungen, die G-Theile Alkohol in 100 Grm. Lösung enthalten, hat Rossetti (1) folgende Temperaturen t des Dichtemaximums gefunden, aus denen sich die Erniedrigungscoefficienten ε_d ergeben.

G	0	5·85	7·80	9·75	14·62
t	4·12	3·17	1·82	− 0·19	− 8·48
ε_d	—	0·16	0·29	0·44	0·9

Es würde also hier ε_d mit der Concentration sehr schnell steigen.

Da die Erniedrigung des Dichtemaximums weit schneller vor sich geht als die des Gefrierpunktes (s. w. u.), so muss eine Temperatur τ vorhanden sein, bei der die Erstarrungstemperatur und die Temperatur des Dichtemaximums bei einer Lösung mit dem Gehalt G zusammenfallen.

Ist ε_g der Erniedrigungscoefficient des Gefrierpunkes, ε_d der des Maximums und ist ϑ die Temperatur des Dichtemaximums bei Wasser, so ist

$$\tau = \vartheta - G\varepsilon_d, \quad \tau = - G\varepsilon_g,$$

$$\text{also } \frac{\varepsilon_d}{\varepsilon_g} = \frac{\tau - \vartheta}{\tau}.$$

Ersetzt man die Erniedrigungscoefficienten durch die molekularen Erniedrigungen E_d und E_g, so ist

Digitized by Google

$$\frac{E_d}{E_g} = \frac{\tau - d}{\tau}.$$

Ist nun E_d und ebenso E_g für verschiedene Verbindungen constant, so muss für alle Substanzen bei derselben Temperatur der Gefrierpunkt mit dem Dichtemaximum zusammenfallen und dieser Punkt muss für alle Substanzen bei einer Lösung eintreten, die gleich viel Moleküle in 100 Grm. Wasser enthalten.

Gefrierpunktsänderungen.

Wir sahen oben, dass bei hinlänglicher Abkühlung einer verdünnten Salzlösung sich aus derselben Eis abscheidet und zwar bei einer Temperatur unter 0°. Man sagt, dass das Salz den Gefrierpunkt des Wassers erniedrigt und bezeichnet die ganze Erscheinung als Erniedrigung des Gefrierpunktes. Ganz dasselbe tritt ein, wenn man irgend einen Körper in einem anderen Lösungsmittel auflöst, das erstarren kann. Das sich im festen Zustand abscheidende Lösungsmittel ist stets vollkommen frei von dem gelösten Körper, so speciell das Eis frei von Salz, wie die sehr genauen Versuche RÜDORFF's entgegen früheren Angaben ergeben haben. Der von den älteren Beobachtern gefundene Salzgehalt rührt von mechanisch eingeschlossener Mutterlauge her, die event. bei sehr niedrigen Temperaturen zu einem Gemisch von Salz und Eis, dem Kryohydrat, erstarrt. Natürlich enthält das Eis auch dann Salz mechanisch eingeschlossen, wenn die Lösung bei dem Gefrierpunkt eine gesättigte ist (1).

Aus einer Salzlösung kann sich schon aus theoretischen Gründen zugleich mit dem Eise kein Salz ausscheiden, da, wenn dies einträte, sich das Salz in Berührung mit dem Eis unter Temperaturerniedrigung auflösen würde, wie dies bei den Kältemischungen der Fall ist. Aber auch auf direktem experimentellen Wege lässt sich die Thatsache nachweisen.

Ueberaus zahlreiche Versuche haben nämlich gezeigt, dass die durch Aufthauen des Eises aus Meerwasser oder Salzlösungen erhaltene Flüssigkeit einen weit geringeren Salzgehalt enthält, als die ursprüngliche; der überhaupt auftretende Salzgehalt erklärt sich aus in den Poren eingeschlossener oder mechanisch anhaftender Salzlösung.

Ferner ist das aus der farblosen Lösung des rothen Magnesiumplatincyanürs sich abscheidende Eis stets farblos, wenn man dieselbe nicht unter den Gefrierpunkt der gesättigten Lösung abkühlt.

Eine übersättigte Lösung von Natriumsulfat oder -carbonat scheidet, wenn man sie unter den Gefrierpunkt der gesättigten Lösung abkühlt, stets nur Eis aus, wenn man Eis, stets nur Salz, wenn man Salz hineinwirft; während doch, wenn das im ersten Fall sich bildende Eis die Bildung festen Salzes bedingte, auch im ersteren Falle eine starke Salzbildung eintreten müsste; gegen diesen letzteren Versuch liesse sich freilich einwenden, dass das aus der Lösung sich mit dem Eis abscheidende Salz etwa die Zusammensetzung $Na_2SO_4 + 7H_2O$, haben könnte, für das der Zustand der Uebersättigung noch nicht wie für $Na_2SO_4 + 10H_2O$ eingetreten ist; dies ist indess nicht sehr wahrscheinlich.

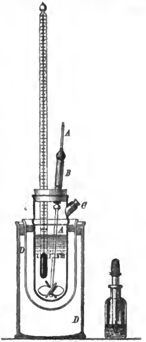
Die Bestimmung der Erstarrungs- oder Gefriertemperatur lässt sich einfach in der Weise ausführen, dass man eine Lösung der betreffenden Salze langsam abkühlt, es bildet sich dann eine überschmolzene Lösung, man taucht in sie ein Thermometer und wirft ein Stückchen Eis hin, es tritt eine Eisbildung ein, die Temperatur erhöht sich und das Thermometer steigt bis zu einer Temperatur, die nahezu dem Gefrierpunkt entspricht. Um diesen genau zu erhalten, kühlt man noch einmal nur etwa 0·3 bis 0·5° unter den angenähert bestimmten Gefrier-

Digitized by Google

punkt ab und verfährt ebenso. Da hier nur wenig Eis gebildet wird, so ändert sich bei der Ausscheidung die Concentration nicht merklich und der Gefrierpunkt wird daher nicht tiefer gefunden als er wirklich ist, wie dies der Fall wäre, wenn eine Concentrations-Veränderung bei der Eisabscheidung eintreten würde. Es ist im Wesentlichen dieselbe Methode, die von GERNEZ zur Bestimmung der Schmelzpunkte angewandt worden. Da DUFOUR (2) auf die eben erwähnte Fehlerquelle nicht Rücksicht genommen hat, so sind seine von den RÜDORFF'schen abweichenden Ergebnisse nicht als maassgebend zu betrachten.

Man kann auch umgekehrt eine Lösung zunächst zum Theil erstarren lassen und dann langsam erwärmen; der Punkt, bei dem das Thermometer stille steht, wenn auch nur kurze Zeit, giebt ebenso den Erstarrungspunkt. Doch ist dies Verfahren nicht so zweckmässig.

Im Speciellen giebt man dem Apparat folgende Gestalt: Die Substanz ist in einem Reagensglas enthalten. Dasselbe trägt an seinem oberen Ende einen kleinen Ansatz, durch den die Krystalle eingeworfen werden, welche die in dem Reagensglas abgekühlte Substanz zur Erstarrung bringen sollen. Das Reagensglas ist durch einen doppelt durchbohrten Stöpsel verschlossen, durch dessen eine Durchbohrung geht das in $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{50}$ getheilte Thermometer, das mittelst einer Lupe oder besser noch durch ein Fernrohr abgelesen wird, vor dessen Objektiv eine Linse mit kurzer Brennweite gesetzt ist. Durch die andere Oeffnung geht ein Glasrohr, das als Führung für den Rührer dient, der aus einem Glasstab besteht, an dessen unterem Ende ein paar horizontale Flügel angebracht sind.



(Ch. 235.)

Um das Eindringen von Luft, die Feuchtigkeit enthält, bei der Bewegung des Rührers zu verhüten, zieht V. MEYER über denselben und das führende Glasrohr einen mit Ansätzen versehenen Gummiballon. Die Ansätze bindet er an dem Rührer und dem Rohr fest. Um das Einbringen der die Erstarrung einleitenden Krystalle zu erleichtern, die sehr leicht, besonders im Sommer, ehe sie durch den seitlichen Ansatz bis zu der Flüssigkeit gelangt sind, fortschmelzen, ist es zweckmässig, in die dieselbe liefernde Masse eine Reihe von kleinen Glasröhrchen einzubetten, die sich mit der festen Substanz überziehen, und dann diese hineinfallenzulassen.

Um nun für irgend eine Substanz die Gefrierpunktserniedrigung zu finden, bestimmt man dieselbe zunächst für die Lösungsmittel selbst und dann für die Lösung. Soll die erhaltene Grösse zu Molekulargewichtsbestimmungen dienen, so löst man etwa in 100 Grm. 1 Grm.

Ausser in den Abhandlungen von RAOULT sind Methoden beschrieben von V. MEYER (3), K. AUWERS (4), E. BECKMANN (5), HENTSCHEL (6), A. F. HELLMAN (7) u. A. Die oben angegebene ist eine etwas veränderte Combination derjenigen von V. MEYER und von HENTSCHEL.

Wir betrachten zunächst die Beziehungen zwischen den Gefrierpunktserniedrigungen und dem Gehalt der untersuchten Lösung an wasserfreiem Salz. Dieselben sind auf das Eingehendste von CH. BLAGDEN (8), DESPRETZ (9), ROSSEETI (10), DE COPPET (11), RÜDORFF (12), RAOULT (13) untersucht worden. Bestimmt man die Erniedrigung, die jedes Gramm Salz im Mittel in einer M-Gramm auf 100 Grm. Lösungsmittel enthaltenen Lösung hervorbringen würde, d. h. die Grösse E/M, so ergeben sich folgende Fälle. E/M bleibt entweder mit wachsendem M constant, oder nimmt mit demselben zu oder ab. Dabei ist es ganz gleichgültig, ob die Lösung eine nichtgesättigte, gesättigte oder übersättigte ist,

Digitized by Google

der Durchgang durch den Sättigungspunkt ändert nichts an dem Gang der Erscheinung.

In dem ersten Fall ist die Gefrierpunkterniedrigung ohne weiteres proportional dem Salzgehalt, wie schon BLAGDEN fand (Phil. Trans. 1788, pag. 143 und 311). In dem zweiten gelingt es oft ein Hydrat mit r Molekülen Wasser zu finden, für das E/Mr constant wird, bei dem also die Erniedrigung proportional dem Gehalt an diesem Hydrate ist (1). In anderen Fällen, und wenn E/M abnimmt, muss man in der Lösung zwei Hydrate mit r und r' Molekülen H_2O annehmen, oder aber auch das Salz wie für die Wismuthsalze als dissociirt ansehen, wofür ja auch z. B. beim Eisenvitriol und Zinkvitriol u. a. andere Gründe sprechen. Die Dissociation muss sich natürlich mit der Temperatur ändern.

Bilden sich Hydrate, so verbindet sich ein Theil der als Lösungsmittel betrachteten Flüssigkeit mit dem Salz und die Concentration ist grösser als die angenommene. Man kann das umgehen, wenn man die Concentration etwa in Grammmolekülen auf das Liter angiebt. Bei sehr verdünnten Lösungen ist übrigens die eventuell als Hydratwasser gebundene Menge gegenüber der gesammten vorhandenen so klein, dass sie vernachlässigt werden kann.

Die Grösse r lässt sich aus folgender Gleichung berechnen.

$$r = \frac{100\,A(Mt' - M't)}{18\,MM'(t' - t)}.$$

A ist dabei das Molekulargewicht, M und M' zwei verschiedene Mengen des zur Lösung verwandten Salzes, t und t' die zugehörigen Gefrierpunktserniedrigungen.

Die Werthe r und r' berechnen sich in analoger Weise.

Als Beispiele mögen folgende Zahlen dienen. S bezieht sich auf den Salzgehalt an Hydraten.

Chlorkalium E/M ist constant.

M	1	2	4	6	8	10	12
E	0·45	0·9	1·8	2·65	3·55	4·4	5·35
E/M	0·450	0·450	0·450	0·442	0·443	0·440	0·446.

Ebenso verhalten sich nach BLAGDEN verdünnte Lösungen von NaCl, NH_4Cl, KNO_3.

Chlorcalcium E/M wächst, E/S ist constant (S gilt für $CaCl_2 + 6H_2O$).

M	1	2	4	6	8	10	14	18
E	0·4	0·9	1·85	2·85	3·9	4·9	7·4	10·0
E/M	0·400	0·450	0·462	0·467	0·487	0·490	0·528	0·555
S	1·99	4·02	8·21	12·57	17·20	21·80	31·89	43·05
E/S	0·201	0·223	0·225	0·226	0·276	0·224	0·232	0·231

Salzsäure (S für $HCl + 6H_2O$).

M	1·770	3·490	4·212	5·308	5·894	7·273	9·183
E	1·9	4·0	4·75	6·5	7·05	9·6	13·05
E/M	1·073	1·146	1·125	1·223	1.198	1.320	1·421
S	7·620	15·889	19·103	25·824	28·384	38·125	52·083
E/S	0·250	0·251	0·249	0·253	0·250	0·252	0·251

Dass wirklich nur $HCl + 6H_2O$ und nicht etwa auch schon Verbindungen $2HCl + 11H_2O$ oder $2HCl + 13H_2O$ der obigen Constanz Genüge leisten werden, zeigen die folgenden Tabellen, wo S_{11} und S_{13} den beiden angenommenen Substanzen entsprechen.

S_1	7·112	14·774	17·703	28·825	25·938	34·917	47·307
E/S_{11}	0·267	0·271	0·269	0·272	0·272	0·272	0·276
S_2	8·113	17·073	20·533	28·000	30·433	41·480	57·182
E/S_{13}	0·234	0·234	0·231	0·232	0·231	0·230	0·238

Eine Abnahme von E/M zeigt sich z. B., wenn man in der Lösung des Salzes $(NH_4)_2SO_4MnSO_4 + 6H_2O$ M auf das Salz mit $6H_2O$ bezieht, dagegen tritt Constanz ein, sobald man in E/S S das wasserfreie Salz bedeuten lässt.

M	6	10	16	20	24	30	34
E	0·60	1·30	2·05	2·55	2·90	3·55	4·00
E/M	0·133	0·130	0·128	0·127	0·121	0·118	0·117
S	4·28	7·04	11·08	13·72	16·30	20·05	22·51
E/S	0·184	0·184	0·185	0·186	0·178	0·177	0·179

Ganz dieselben Werthe ergeben sich für E/M, wenn man wasserfreies $MnSO_4(NH_4)_2SO_4$ in Wasser löst.

In einigen Fällen bleibt E/M bis zu einem bestimmten Procentgehalt constant und nimmt dann zu, in anderen wird E/S, wo S einem bestimmten Hydrat entspricht, bis zu bestimmten Werthen von S constant, um dann selbst wieder zuzunehmen. In den ersten Fällen gelingt es wie bei NaCl ein Hydrat zu finden, für das bei höherer Concentration E/S constant bleibt, im zweiten Fall aber ein anderes Hydrat mit mehr Wasser, für das eine Grösse E/S constant wird, so beim Chlorbarium.

Kochsalz (S bezieht sich auf $NaCl + 2H_2O$).

M	1	4	8	12	14	15	17	19	20
E	0·6	2·4	4·8	7·2	8·4	9·2	10·6	12·1	12·8
E/M	0·600	0·600	0·600	0·000	0·600	0·613	0·623	0·637	0·640
S						27·04	31·07	35·29	37·38
E/S						0·340	0·341	0·342	0·342

Es ist also bis $M = 14$ E/M constant, von da an E/S.

Im Grossen und Ganzen ergiebt sich demnach aus den Versuchen, dass bei passender Annahme über die Hydrate eine angenäherte Proportionalität zwischen der Erstarrungspunkterniedrigung und dem Salzgehalt stattfindet.

Dass das Gesetz von Blagden auch nicht für sehr verdünnte Lösungen in allen Fällen gilt, folgt aus den Versuchen von Arrhenius (s. w. u.).

Auch ist es à priori klar, dass eine strenge Proportionalität nicht statthaben kann.

Wenn wir auch annehmen können, dass bei einer bestimmten Temperatur das ganze Salz in der Lösung ein Hydrat, bei einer anderen Temperatur aber ein anderes bildet, so wird es doch Temperaturen geben, bei denen beide Hydrate gleichzeitig vorhanden sind, entsprechend alle dem, was wir über Dissociation etc. wissen. Das gleichzeitige Vorhandensein von mehr als zwei Hydraten ist in hohem Grade unwahrscheinlich. In diesem Bereich aber wird E/M nicht mehr gleich einer Constanten sein können, darauf hat besonders de Coppet aufmerksam gemacht. Man wird aber annehmen können, dass die Erniedrigung der Gefrierpunkte gleich der Summe der Erniedrigungen ist, die jedes Hydrat für sich hervorbringen würde.

Genaue Untersuchungen über die Grösse der Gefrierpunktserniedrigung, wenn nicht das Salz als Anhydrid, sondern als ein Hydrat enthalten ist, oder wenn zwei Hydrate gleichzeitig in Lösung vorhanden sind, hat de Coppet angestellt. Er hat auch versucht, die Anzahl der Wassermoleküle im Hydrat zu bestimmen, resp. den beiden Hydraten. Wir verweisen nur auf diese Betrachtungen, da dieselben mit grossen Unsicherheiten behaftet sind. In den Werth der Molekülzahl an H_2O auf ein Molekül Salz tritt die Differenz der Gefrierpunktserniedrigungen für zwei verschiedene Lösungen, wodurch die bei der Bestimmung einer jeden derselben gemachten Fehler in hohem Grade auf Einfluss gewinnen. Ein Beweis für die Unsicherheit ist schon, dass Rüdorff und de Coppet aus denselben Beobachtungen des Ersteren verschiedene Hydrate ableiten.

Eine ganze Reihe der aus den Gefrierpunktserniedrigungen berechneten Hydrate scheiden sich übrigens aus hinlänglich concentrirten Lösungen bei sehr niedriger Temperatur ab, so das Hydrat $NaCl + 2H_2O$ nach Lowitz bei — 12, nach Mitscherlich bei — 8 bis — 10.

Ferner ist aber die ganze Annahme der Proportionalität von vornherein nur als eine angenäherte zu betrachten.

Wir können uns denken, dass einfach die 100 Thle. Salz zwischen die Wassermoleküle gelagert sind und dass dann eine Eisbildung eintritt, wenn etwa die mittleren Abstände der Wassermoleküle so gross sind, wie im freien Wasser bei 0°, wobei freilich die Contraction noch zu beachten ist. Die Temperatur, bei der dies eintritt, wird aber durch verschiedene Umstände erniedrigt.

Digitized by Google

Die Ausdehnungscurve der Salzlösung zeigt auch ein Dichtemaximum, seine Lage ist bestimmt durch den Salzgehalt und wird bei niedrigen Concentrationen die Erniedrigung des Dichtemaximums auch nur angenähert dem Salzgehalt proportional erfolgen, ausserdem wird die Grösse des Dichtemaximums oder das Volumenminimum mit der Grösse des Salzgehaltes angenähert proportional zunehmen. Würde von diesem aus die Ausdehnungscurve von Lösung und Wasser parallel verlaufen, so würde sich eine angenäherte Proportionalität ergeben für E/M, indem bei einer Temperatur, die proportional dem Salzgehalt ist, ein dem Eis entsprechendes Volum des Wassers erreicht würde. Da aber auch das Letztere nicht der Fall ist, so tritt ein neues störendes Element hinzu. All diese Momente werden im Allgemeinen Abweichungen von der Proportionalität in um so höherem Maasse bedingen, je concentrirter die Salzlösung ist. Versuche an gar zu concentrirten Lösungen eignen sich daher nicht, um auf äusserst complicirte Hydrate in den Lösungen zu schliessen, auch dürften Untersuchungen, die aus den Abweichungen von der Proportionalität auf die Grösse der Dissociation schliessen wollen, keine sicheren Resultate liefern.

Aehnliche Betrachtungen gelten auch wieder, wenn wir die Wirkung der Salzmoleküle auf die Wassermoleküle als anziehende Kräfte mit berücksichtigen.

Statt dass man die Gefrierpunktserniedrigung bestimmt, die eintritt, wenn in 100 Grm. Lösungsmittel 1 Grm. Substanz gelöst ist, kann man auch diejenige ermitteln, die eintreten muss, wenn eine dem Molekulargewicht entsprechende Menge in derselben Quantität Flüssigkeit enthalten ist, man erhält:

die molekulare Gefrierpunktserniedrigung,

wenn man die erste Zahl mit dem Molekulargewicht multiplicirt. Der Werth derselben kann natürlich verschieden ausfallen, wenn man den ersteren Werth aus verschiedenen concentrirten Lösungen ableitet und nicht das Proportionalitätsgesetz gilt.

Schon die ersten Forscher auf diesem Gebiet, wie Rüdorff, de Coppet u. A. hatten erkannt, dass für die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen allgemeinere Beziehungen beständen.

Analog constituirte Salze besitzen gleiche molekulare Gefrierpunkserniedrigungen, dieselben theilen sich in verschiedene Gruppen.

Zusammengehörige Gruppen sind nach de Coppet die Haloidverbindungen der Alkalimetalle — kaustisches Kali und Natron — die Chloride der Erdmetalle, denen sich Kupfer- und Manganchlorid anschliessen, die Nitrate von Kalium und Natrium — die Chromate und Sulfate der Alkalimetalle, die Sulfate der Magnesium- und Eisengruppe.

de Coppet macht ferner die Bemerkung, dass alle Hydrate desselben Salzes sich gleich verhalten, da die Molekularerniedrigung für die Chloride, Bromide, Jodide, der Alkalimetalle dieselbe ist und einige derselben als Hydrate, andere wasserfrei in der Lösung enthalten sind und doch gleiche Molekularerniedrigungen haben.

In sehr eingehender Weise sind die Erscheinungen der Gefrierpunktserniedrigungen von F. M. Raoult mit besonderer Rücksicht auf die molekularen untersucht worden. Er findet im Wesentlichen die von Rüdorff u. a. constatirte Proportionalität zwischen Gefrierpunktserniedrigung und Concentration wieder. Die bei grossen, kleinen und mittleren Concentrationen auftretenden Eigenthümlichkeiten lassen sich nach ihm am besten übersehen, wenn man Curven construirt, deren Abscissen die Gefrierpunktserniedrigungen C, deren Ordinaten die Grössen C/P sind, wo P das Gewicht der in 100 Grm. Wasser gelösten wasserfreien Substanz ist. Die Curven sind einfach, ohne Wellen und gleichen Hyperbelbogen. Am stärksten sind sie in der Nähe der Ordinatenachse

Digitized by Google

gekrümmt und kehren ihre convexe Seite der Abscissenachse zu; je weiter man von der Ordinatenachse fortgeht, um so mehr nähert sich die Curve der geraden Linie. Entfernt sich die Gerade von der Abscissenachse, oder ist sie ihr parallel, so hat man es in der Lösung mit einem wasserfreien Salz oder einem in verschiedenen Mengen vorhandenen Hydrat zu thun. Nähert sie sich denselben, so nimmt RAOULT an, dass dies daher rührt, dass mehrere Moleküle in der Flüssigkeit zu einem zusammentreten, sobald die Concentration zunimmt. Setzt man zu einer solchen Lösung neue Moleküle hinzu, so löst sich ein Theil derselben als solche, ein Theil verbindet sich mit bereits vorhandenen und erhöht dadurch nicht die Zahl der vorhandenen Moleküle. Verlängert man den geraden Theil dieser Curve bis zu der Ordinatenachse, so entspricht der Schnittpunkt mit derselben dem Erniedrigungscoefficient für den Fall, dass die gelöste Substanz keine Condensation erführe, d. h. sie stellt den normalen Erniedrigungscoefficient dar.

Bei sehr verdünnten Lösungen zeigt die Curve, die einer Gefriertemperatur zwischen 0° und 1° entspricht, einen sehr eigenthümlichen Gang. Sie ist ein Bogen, der bei der Annäherung an die Ordinatenachse mehr oder weniger schnell ansteigt und ihr parallel zu werden sucht. Sie zeigt, dass der Erniedrigungscoefficient mit der Verdünnung wächst und Werthe annimmt, die immer mebr die normalen übertreffen. Dies deutet aber stets auf eine Zunahme in der Zahl der Moleküle hin, also eine partielle Dissociation der gelösten Substanz. Diese würde nach RAOULT eintreten bei der Schwefelsäure, der Weinsäure, dem Zucker etc.

Wie weit event. die aus verscbieden concentrirten Lösungen abgeleiteten Werthe der molekularen Erniedrigung von einander abweichen, zeigen die folgenden Zahlen, unter I. sind die Werthe enthalten, die sich aus Beobachtungen in der Nähe von Null, unter II. solche, die sich aus denen zwischen —2 und —4 ergeben, aufgeführt.

	I.	II.
HCl	36·7	34·9
NO_3H	35·8	34·2
$NaCl$	35·1	34·2
$NaNO_3$ . . .	33·7	34·4
$AgNO_3$ . . .	29·6	34·0

Den RAOULT'schen Werthen ganz analoge hat Sv. ARRHENIUS erbalten (Zeitschr. f. physikal. Chem. 2, pag. 91). Er hat immer sehr verdünnte Lösungen untersucht.

Die Abhandlungen von RAOULT über Gefrierpunktserniedrigungen der Losungen in Wasser finden sich:

F. M. RAOULT, Compt. rend. 98, pag. 509. 1884; Beibl. 8, pag. 371. — Ann. Chim. Phys. (6) 4, pag. 401. 1885; Beibl. 9, pag. 409. — Compt. rend. 97, pag. 941. 1883; Beibl. 8, pag. 31. — Compt. rend. 99, pag. 324. 1884; Beibl. 9, pag. 17. — Compt. rend. 98, pag. 1047. 1884; Beibl. 8, pag. 483. — Compt. rend. 96, pag. 1653. 1883; Beibl. 7, pag. 758. — Ann. Chim. Phys. (6) 2, pag. 66. 1884; Beibl. 8, pag. 484. — Compt. rend. 99, pag. 914. 1884; Beibl. 9, pag. 105. — Zeitschr. f. physik. Chem. 1, pag. 186. 1887; Beibl. 11, pag. 816. — Compt. rend. 94, pag. 1517. 1882; Beibl. 6, pag. 665 (Weinsäure). — Compt. rend. 100, pag. 1535. 1885; Beibl. 9, pag. 733. — Compt. rend. 100, pag. 982. 1885; Beibl. 9, pag. 732. — Zeitschr. f. phys. Chem. 2, pag. 488. 1888. Diese Abhandlung enthält eine Reihe von Berichtigungen.

Die Abhandlungen RAOULT's über Gefrierpunktserniedrigungen der Lösungen in organischen Substanzen stehen:

F. M. RAOULT, Compt. rend. 95, pag. 1030. 1882; Beibl. 7, pag. 101. — Compt. rend. 102, pag. 1307. 1886; Beibl. 10, pag. 565. — Compt. rend. 90, pag. 865. 1880; Beibl. 4, pag. 447.

Digitized by Google

Die folgenden Tabellen enthalten von RAOULT (14) gefundene Werthe. A bezeichnet die durch 1 Grm. der in der ersten Spalte genannten Salze in 100 Grm. Wasser hervorgebrachte Erniedrigung des Erstarrungspunktes, $M \cdot A$ ist die moleknlare Erniedrigung (M das Molekulargewicht).

Säuren.

Formel	A	$M \cdot A$	Formel	A	$M \cdot A$	Formel	A	$M \cdot A$
I. Gruppe.			II. Gruppe.			II. Gruppe.		
HCl	1·006	36·7	H_2SO_3	0·232	19·1	CH_2O_2	0·419	19·3
HBr	0·464	37·6	H_2S	0·560	19·2	$C_2H_4O_2$	0·317	19·0
HJ	0·292	37·5	$HClO$	0·304	16·0	$C_4H_8O_2$	0·212	18·7
HNO_3	0·568	35·8	HJO_3	0·136	24·0	$C_2H_2O_4$	0·257	23·2
$HClO_3$	0·431	36·4	HNO_2	0·404	19·0	$C_4H_6O_6$	0·130	19·5
$HClO_4$	0·387	38·7	H_3PO_3	0·291	23·9	$C_6H_8O_7$	0·100	19·3
H_2SO_4	0·389	38·2	H_3AsO_3	0·143	18·1			
H_2SeO_3	0·291	37·6	H_3AsO_4	0·160	22·8			
H_2SeO_4	0·268	38·9	H_3BO_3	0·330	20·5			
H_3PO_4	0·438	42·9	HCN	0·718	19·4			

Nach der Tabelle theilen sich die Säuren in zwei Gruppen, bei der einen ist $M \cdot A$ ungefähr = 40 (35·8 bis 42·9), bei der anderen = 20 (18·1 bis 24·0).

Die Basen theilen sich in drei Gruppen; für die eine mit einwerthigen Metallen liegt die molekulare Erniedrigung zwischen 33 bis 37, für die zweite mit zweiwertigen Metallen zwischen 48·0 und 49·7, für die dritte zwischen 16 und 20.

Theilt man die Salze in sechs Gruppen nach der Anzahl der im Molekül enthaltenen Metallatome ein, so ergiebt sich, dass die verschiedenen Salze derselben Gruppe nahezu dieselbe molekulare Gefrierpnnktserniedrigung aufweisen (15). Zu heachten ist indess, dass in den einzelnen Gruppen die molekularen Erniedrigungen doch ziemlich weit auseinander liegen. Die kleine folgende Tabelle enthält die Extreme und die Mittel.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Extreme:	27·0—36·8	35·4—46·8	48·0—48·9	45·8—46·3	48·0	94·8—96·9
Mittel ca.:	33·4	40	48	46	48	95

Die sehr niedrigen Werthe der ersten Gruppe kommen Salzen zweihasischer Säuren zu.

Der zweiten Gruppe schliessen sich auch die Alkalihydrate an. Grössere Abweichungen vom Mittel finden ihre Erklärung in der theilweisen Zersetzung durch Wasser. Aus dem abnormen Werthe für die letzte Gruppe, 95, könnte man annehmen, dass die diesen Salzen znerkannten Molekulargewichte, wenigstens im gelösten Zustande, um die Hälfte zu gross sind.

Wie die folgende Zusammenstellung zeigt, schliessen sich dem Verhalten der Alkalimetalle auch der Wasserstoff bei starken Säuren, nicht aber bei schwachen an.

	$M \cdot A$		$M \cdot A$		$M \cdot A$		$M \cdot A$
HCl	34·9	KCl	33·6	H_3PO_4	42·9	Na_3PO_4	48·9
$HClO_3$	36·2	$KClO_3$	33·0	HCy	19·4	KCy	32·2
HNO_3	34·2	KNO_3	30·8	$HC_2H_3O_2$	19·0	$KC_2H_3O_2$	34·5
H_2SO_4	38·2	K_2SO_4	39·0	$H_2C_2O_4$	23·2	$K_2C_2O_4$	45·0

Die schwachen Säuren erzeugen stets einen anomalen Werth von $M \cdot A$.

Für die zweiwerthigen Metalle ergieht sich (16): Die Werthe von $M \cdot A$ übersteigen nicht 53. Die Werthe von $M \cdot A$ bei diesen Salzen, die dieselben ein- oder zweibasischen Säuren enthalten, sind nahezu gleich. Für Salze mit schwachen Säuren treten oft weit grössere Abweichnngen anf.

Alle neutralen Salze, die aus der Wirkung einbasischer Säuren auf die Oxyde der Erdalkali- und Erdmetalle resultiren, erzeugen eine molekulare Gefrierpunktserniedrigung zwischen 41 und 48, im Mittel 45.

Alle neutralen Salze, entstanden durch Wirkung zweibasischer Säuren auf dieselben Oxyde, erzengen eine molekulare Erniedrigung zwischen 18 und 22, d. h. 20.

Zwischen diesen Resultaten und den bei den Alkalimetallen gewonnenen besteht eine sehr einfache Relation: So oft in dem Molekül einer ein- oder zweibasischen Säure, das in 100 Grm.

Digitized by Google

Wasser gelöst gedacht ist, ein Atom eines Erdalkali- oder Erdmetalles durch eine äquivalente Menge (zwei Atome) eines einatomigen Metalles ersetzt wird, sinkt die Erniedrigung des Erstarrungspunktes um etwa gleichviel und zwar nahezu um 20.

Hieraus folgt weiter, dass nach Doppelzersetzungen zwischen Salzen von Alkalimetallen und Erdalkali- und Erdmetallen in Lösungen keine Aenderungen der Gefrierpunktserniedrigungen erzeugt werden können.

Die Salze mit dreibasischen Säuren geben sehr unregelmässige Werthe (Magnesiumcitrat 10; Barium-Kobaltcyanür 52·6); wahrscheinlich sind die wahren Formeln dieser Verbindungen nicht bekannt.

Auch bei Salzen mehrwerthiger Metalle besitzen analog zusammengesetzte gleiche Gefrierpunktserniedrigung.

Bei der Aufstellung der Regelmässigkeiten, sowie bei der jetzt folgenden Diskussion der erhaltenen Werthe müssen Verbindungen von schwachen Säuren und schwachen Basen fortgelassen werden, da diese im Wasser sicher eine Dissociation in Säure und Basis erfahren, wie sich durch mannigfache Versuche nachweisen lässt.

Besonders unregelmässig verhalten sich Borax und Natriumsulfür.

Aus den Angaben folgt zunächst, dass wenn man in einem Salz Substitutionen in bestimmter Weise vornimmt, dann sich die Gefrierpunktserniedrigungen in ganz bestimmter Weise ändern. Es lassen sich bestimmte Differenzen zwischen den Gefrierpunktserniedrigungen verschiedener, analog zusammengesetzter Körper aufstellen, die denen der Molekularvolumina analog sind. Während dort aber und in anderen Fällen sich Mittel und Wege finden lassen, um direct die betreffende Grösse für die einzelnen Atome selbst aus den Differenzen zu finden, so ist das hier nicht wohl thunlich.

Raoult macht nun, gestützt auf die Beobachtung der constanten Differenzen, folgende Annahme: Wie das Molekularvolumen, die Molekularwärme etc. sich additiv aus gewissen als Atomvolumen, Atomwärme bezeichneten Grössen berechnen lässt, so ist die molekulare Gefrierpunktserniedrigung gleich der Summe von den den einzelnen, in den Salzen zusammentretenden Radikalen entsprechenden Radikalgefrierpunktserniedrigungen.

Um den absoluten Werth dieser zu finden, muss er, da er nur die Differenzen derselben kennt, noch für zwei das Verhältniss ermitteln.

Dazu macht er die Hypothese:

Es besteht ein constantes Verhältniss zwischen den partiellen Gefrierpunktserniedrigungen der elektropositiven und elektronegativen Radikale gleicher Atomicität.

Folgendes sind zwei Beispiele der Berechnung. *E* bedeutet die dem nächst folgenden chemischen Zeichen zukommende molekulare Erniedrigung.

Es ist

1. $$EMgSO_4 = EMg + ESO_4 = 19.$$

Ferner

$$\frac{EK}{ECl} = \frac{EMg}{ESO_4} = \frac{EK - E\cdot\frac{Mg}{2}}{ECl - E\cdot\frac{SO_4}{2}}.$$

Nun ist

$$EK - E\frac{Mg}{2} = 10{\cdot}5, \quad ECl - E\frac{SO_4}{2} = 14,$$

also

2. $$\frac{EMg}{ESO_4} = \frac{10{\cdot}5}{14}.$$

Aus 1. und 2. folgt

$$Mg = 8{\cdot}1, \quad SO_4 = 10{\cdot}9.$$

Digitized by Google

Ebenso ist

$$\frac{ENa}{ECl} = \frac{10{\cdot}5}{14}, \quad ENa + ECl = 35,$$

also

$$ENa = 15, \quad ECl = 20 \text{ u. s. f.}$$

In dieser Weise berechnet nun RAOULT die Gefrierpunktserniedrigungen, die Basis- und Säureradikal für sich hervorbringen, und findet folgende Werthe:

Einatomige elektronegative Radicale	(Cl, Br . . OH, NO_3 . .)	20
Zweiatomige „ „ „	(SO_4, CrO_4 . . .)	11
Einatomige elektropositive „	(H, K, Na . . . NH_4 . . .)	15
Zwei- oder mehratomige elektropositive Radikale	(Ba, Mg . . . Al_2 . . .)	8

Die hiermit berechneten und experimentell bestimmten Gefrierpunktserniedrigungen stimmen ziemlich gut überein.

Danach wäre die Gefrierpunktserniedrigung von Salzen gleich der Summe der molekularen Erniedrigungen durch die elektropositiven und elektronegativen Radikale. Indessen ist zu beachten, dass die verschiedenen nacheinander eintretenden Metallatome nicht gleiche Gefrierpunktserniedrigungen hervorrufen. Auch gilt das Summengesetz nur für Salze starker Säuren.

Löst man in Wasser zwei gegeneinander indifferente Salze, so ist die beobachtete molekulare Gefrierpunktserniedrigung des Gemisches gleich der Summe der Gefrierpunktserniedrigungen der Bestandtheile, wie schon RÜDORFF fand. Indess muss man bei concentrirten Lösungen bei niedrigen Erstarrungstemperaturen dem Rechnung tragen, dass sich Hydrate bilden.

So ist für

$$\begin{array}{lll} NH_4Cl, & M = 10, & E = 6{\cdot}65, \\ NaCl, & M_1 = 6{\cdot}67, & E_1 = 3{\cdot}9, \\ & & \text{Summe} = 10{\cdot}55. \end{array}$$

Das Gemisch $10\,NH_4Cl + 6{\cdot}67\,NaCl$ liefert $\overset{*}{E} = 10{\cdot}7$. Ebenso erhält man dieselben Erniedrigungen, mag man nun $\frac{M}{2}$ und $\frac{M_1}{2}$ Theile zweier Salze in 100 Thle. Wasser lösen, oder M und M_1 Theile in 200 Thln. lösen und die Hälfte nehmen, so ist

$$\text{für } NH_4Cl \quad \frac{M}{2} = \frac{20{\cdot}00}{2}, \qquad E = 6{\cdot}65, \qquad NH_4Cl \quad M = 20{\cdot}00, \quad E = 13{\cdot}65,$$

$$\text{„ } NaNO_3 \quad \frac{M_1}{2} = \frac{31{\cdot}78}{2}, \qquad \frac{E_1 = 5{\cdot}5}{\text{Summa} = 12{\cdot}15}, \qquad NaNO_3 \quad M_1 = 31{\cdot}78, \quad E_1 = 10{\cdot}2.$$

$$E \text{ für das Gemisch } (10 \cdot NH_4Cl + 15{\cdot}89\ NaNO_3)\ E = 11{\cdot}75, \quad \frac{E + E_1}{2} = 11{\cdot}925.$$

Offenbar kann man dies dazu verwenden, um zu entscheiden, ob ein Doppelsalz in der Lösung als solches existirt oder in seine Componenten zerfallen ist.

In der folgenden, der Abhandlung von RAOULT entnommenen, Tabelle ist $M{\cdot}A$ die molekulare Erniedrigung, S die Summe der Erniedrigungen durch die verschiedenen Moleküle der constituirenden Salze.

Formel	$M{\cdot}A$	S	Formel	$M{\cdot}A$	S
$K_2SO_4 + MgSO_4$	57·7	58·2	$2(KCl) + MgCl_2$	117·2	116·0 (?)
$K_2SO_4 + ZnSO_4$	58·1	57·2	$2(KCl) + CuCl_2$	116·8	115·6
$K_2SO_4 + FeSO_4$	56·6	58·0	$2(AmCl) + HgCl_2$	68·4	90·1
$K_2SO_4 + CuSO_4$	58·3	57·0	$2(NaCl) + PtCl_4$	54·2	96·3
$K_2SO_4 + Al_23SO_4$	82·4	83·4	$2(KJ) + HgJ_2$	50·8	99·0 (?)
$K_2SO_4 + Fe_23SO_4$	85·0	82·1	$2(KCy) + HgCy_2$	57·3	81·9
$K_2SO_4 + Cr_23SO_4$	83·2	84·4	$KCy + AgCy$	31·1	66·0 (?)

Da mit Ausnahme der letzten fünf Salze $M{\cdot}A = S$ ist, so sind diese Salze in den Lösungen in ihre Componenten zerfallen, wofür auch andere Gründe sprechen, die Salze $2(KJ) + HgJ_2$, $2(KCy) + HgCy$ und $KCy + AgCy$ bilden sich auch in der Lösung unter Wärmeentwickelung.

Digitized by Google

Nimmt man an, dass die molekulare Gefrierpunktserniedrigung gleich der der Natriumsalze ist, so kann man den Theil p des Doppelsalzes bestimmen, der zersetzt ist, er ist bei:

$2(NaCl) + PtCl_4$ (Wasser = 4 Liter) . . . . $p = 0{\cdot}26$
$2(KCl) + MgCl_2$ und analoge Chlorüre . . . . . . $p = 1{\cdot}00$
$K_2SO_4 + MgSO_4$ und analoge Sulfate . . . . $p = 1{\cdot}00$
$K_2SO_4 + Al_2 3 SO_4$ und andere Alaune . . . . . . $p = 1{\cdot}00$
$KCy + AgCy$ (Wasser = 2 Liter) . . . . $p = 0{\cdot}00$
$2(KCy) + HgCy_2$ (Wasser = 10 Liter) . . . . $p = 0{\cdot}38$
$2(KJ) + HgJ_2$ (Wasser = 4 Liter) . . . . $p = 0{\cdot}38$
$2(AmCl) + HgCl_2$ (Wasser = 10 Liter) . . . . . . $p = 0{\cdot}59$

In verdünnten Lösungen bringen Weinsäure und Traubensäure die gleiche Erniedrigung des Gefrierpunktes hervor, demnach ist in diesen Lösungen die Traubensäure vollständig gespalten. Dagegen ergiebt sich ebenso, dass in einer fast gesättigten wässerigen Lösung von 100 Grm. reiner trockener Traubensäure 94 Grm. Weinsäure und 6 unzerlegte Traubensäure vorhanden sind. Analog lässt sich nachweisen, dass das traubensaure Natron-Ammoniak selbst in kalter und concentrirter Lösung vollständig in die weinsauren Salze zerfällt.

Nicht zu verwenden ist die Gefrierpunktserniedrigung in vielen Fällen, um zu constatiren, ob in der Mischung zweier Salze chemische Umsetzungen in bestimmter Weise vor sich gehen oder nicht. So zeigen eine Lösung, die $NaCl + K_2CO_3$ und eine solche, die $KCl + Na_2CO_3$ enthält, eine gleiche Erniedrigung. Es braucht dies durchaus zunächst nicht darauf hinzuweisen, dass durch wechselseitige Umsetzungen die beiden Lösungen identisch geworden sind, sondern kann sehr wohl darauf beruhen, dass die molekulare Gefrierpunktserniedrigung von $NaCl$ und KCl einerseits und Na_2CO_3 und K_2CO_3 andererseits einander gleich sind.

Ganz dieselben Gesetze wie für die Gefrierpunktserniedrigungen von Salzlösungen zeigen sich auch für die von organischen Körpern in Wasser. Die folgende Tabelle giebt eine Uebersicht der betreffenden Werthe:

Formel	M	$E \cdot 10^2$	ME	Formel	M	$E \cdot 10^2$	ME
CH_4O	32	0·541	17·3	$C_4H_8O_2$ . . .	88	0·212	18·7
C_2H_6O	46	0·376	17·3	$C_2H_2O_4 + 2H_2O$	126	0·182	22·9
$C_4H_{10}O$ . . .	74	0·232	17·2	$C_3H_6O_3$ . . .	90	0·213	19·2
$C_3H_8O_3$ . . .	92	0·186	17·1	$C_4H_6O_5$ . . .	134	0·139	18·7
$C_6H_{14}O_6$ . . .	182	0·099	18·0	$C_4H_6O_6$ . . .	150	0·130	19·5
$C_6H_{12}O_6$ . . .	180	0·107	19·3	$C_6H_8O_7 + H_2O$.	210	0·092	19·3
$C_{12}H_{24}O_{12}$ . .	366	0·050	18·1	$C_4H_{10}O$ . . .	74	0·224	16·6
$C_{12}H_{22}O_{11}$ . .	342	0·054	18·5	$C_4H_8O_2$ . . .	88	0·202	17·8
$C_{13}H_{18}O_7$ . .	286	0·060	17·2	HCN	27	0·718	19·4
C_6H_6O	94	0·165	15·5	C_2H_7NO . . .	59	0·301	17·8
$C_6H_6O_3$ . . .	126	0·129	16·3	$C_2H_4N_2O_2$ . .	60	0·286	17·2
$C_2HCl_3O + H_2O$	165·5	0·114	18·9	NH_3	17	0·117	19·9
C_3H_6O	58	0·294	17·1	C_2H_7N	45	0·411	18·5
CH_2O_2	46	0·419	19·3	C_3H_9N	59	0·312	18·4
$C_2H_4O_2$ . . .	60	0·317	19·0				

Die Erniedrigungen pro Gramm variiren im Verhältniss 1:20, doch findet man für das Produkt $M \cdot E$ eine fast constante Grösse (17—20), und kann man somit sagen, dass die Moleküle der verschiedenen Verbindungen dieselbe Verzögerung der Erstarrung herbeiführen, oder auch dass dieselben einfach durch die Lösung getrennt und in denselben Zustand gebracht werden.

Als Beispiel für die Erniedrigungen des Gefrierpunktes des Wassers bei Zusatz einer organischen Flüssigkeit geben wir die folgenden Zahlen nach Raoult. p ist die Anzahl Gramm Alkohol auf 100 Grm. Wasser.

Digitized by Google

$p =$	0·00	1·32	2·65	3·97	5·50	6·62	7·95	9·27	10·60
$t =$	— 0·0	0·5	1·0	1·5	2·0	2·5	3·0	3·5	4·0
$p =$	11·90	13·00	15·30	17·80	19·80	21·90	23·60	27·60	31·30
$t =$	— 4·5	5·0	6·0	7·0	8·0	9·0	10·0	12	14
$p =$	35·10	39·00	42·80	46·60	50·60	54·80	59·20	64·60	70·00
$t =$	—16	18	20	22	24	26	28	30	32

Aus diesen Zahlen folgt, dass für Lösungen, die 0 bis 10 Grm. Alkohol auf 100 Grm. Wasser enthalten, die mittlere Erniedrigung des Erstarrungspunktes für 1 Grm. Alkohol constant ist 0,377. Der Alkohol wirkt dabei gerade wie ein wasserfreies Salz. Die molekulare Erniedrigung ist 14·4.

Aeltere Beobachtungen von ROSSETTI (17) ergaben folgende Werthe:

$p = 0$		5·85	7·80	9·75	14·62	19·50
$t = 0$		— 2·63	— 3·54	— 4·45	— 7·47	— 12·00.

Viel einfacher als in wässrigen Lösungen gestalten sich die Verhältnisse bei solchen in organischen Flüssigkeiten. Hier ist fast stets die molekulare Gefrierpunktserniedrigung, mag man Körper lösen, welche man will, die gleiche.

Die folgende Tabelle giebt als Beispiel eine Reihe der für Lösungen in Benzol erhaltenen Werthe.

	$E \cdot 10^2$	ME		$E \cdot 10^2$	ME		$E \cdot 10^2$	ME
Methyljodid	0·335	50·4	Naphtalin	0·391	50·0	Sulfocyanallyl	0·519	51·4
Chloroform	0·428	51·1	Anthracen	0·287	51·2	Nitroglycerin	0·220	49·9
CCl_4	0·333	51·2	Methylacetat	0·640	49·3	Tributyrin	0·161	48·7
CS_2	0·654	49·7	Methyloxalat	0·417	49·2	Triolein	0·156	49·8
Aethyljodid	0·331	51·6	Methylsalicylat	0·339	51·5	Aldehyd	1·107	48·7
Aethylbromid	0·461	50·2	Aether	0·671	49·7	Chloral (wfr.)	0·342	50·3
Hexan	0·597	51·3	Aethylsulfid	0·576	51·8	Benzaldehyd	0·437	50·1
Aethylenchlorid	0·491	48·6	Aethylcyanid	0·938	51·6	Campher	0·338	51·4
Terpentinöl	0·366	49·8	Aethylformiat	0·666	49·3	Aceton	0·850	49·3
Nitrobenzol	0·390	48·0	Aethylvalerianat	0·384	50·0	Valeron	0·359	51·0

Das Produkt aus Molekulargewicht in die durch 1 Grm. Substanz in 100 Grm. Benzol verursachte Erniedrigung ist fast constant ca. 50 (zwischen 48·0 und 51·60.)

Ausser den Lösungen in Benzol hat RAOULT noch solche in einer grossen Anzahl anderer Lösungsmittel untersucht, sowohl solchen, die nahe bei Null schmelzen, als auch solchen, deren Schmelzpunkt (*SP*) beträchtlich höher lag.

Dabei ergaben sich folgende Resultate:

1. Jeder Körper, der sich in bestimmten, der Erstarrung fähigen Flüssigkeiten löst, erniedrigt deren Erstarrungspunkt und zwar nahe proportional der Concentration.

2. Bei allen Flüssigkeiten nähern sich für sehr verdünnte Lösungen die molekularen Erniedrigungen des Erstarrungspunktes (d. h. die Erniedrigung des Erstarrungspunktes verursacht durch ein Grammmolekül in 100 Grm. des Lösungsmittels) zwei für jede Flüssigkeit constanten Werthen, von denen der eine doppelt so gross ist als der andere.

3. Diese molekulare Erniedrigung variirt mit der Natur des Lösungsmittels. Dieselbe ist bei:

Wasser	$SP = 0°$	$ME = 37$ od. 18·5	Ameisensäure	$SP = 8·6°$	$ME = 28$
Essigsäure	$SP = 16·7°$	$ME = 39$	Benzol	$SP = 4·45°$	$ME = 49$
Nitrobenzol	$SP = 3°$	$ME = 70·5$	Aethylenbromid	$SP = 9·5°$	$ME = 117$
Thymol	$SP = 48·55°$	$ME = 92$	Naphtalin	$SP = 80·10°$	$ME = 92$

4. Ist die Gefrierpunktserniedrigung, die 1 Mol. in 100 Mol. der erstarrenden

Digitized by Google

Flüssigkeit gelöst hervorbringt, nahezu für alle Lösungsmittel dieselbe, etwa 0·65. Indess setzt dies nach theoretischen Untersuchungen eine ganz bestimmte Beziehung zwischen absoluter Schmelztemperatur und Schmelzwärme voraus.

Da Benzol und Eisessig so vielfach als Substanzen benutzt werden, deren Gefrierpunktserniedrigung man ermittelt, so ist es von Interesse zu untersuchen, welches denn die Gefrierpunktserniedrigung ist, die sie selbst in einander hervorrufen (18).

Es ergeben sich folgende Werthe:

Es bedeutet z die Anzahl der Moleküle in 100 Mol. Lösungsmitteln, $M \cdot E$ die molekulare Gefrierpunktserniedrigung.

Eisessig in Benzol [als Molekül ist für $M \cdot E$ angenommen $2(C_2H_4O_2)$].

z	0·19	0·85	4·78	18·90
ME	0·64	0·60	0·58	0·44.

Benzol in Eisessig (Molekül C_6H_6).

z	0·76	0·20	1·88	3·79	7·20
ME	0·63	0·60	0·58	0·58	0·52.

Man sieht daraus, dass der Eisessig in Benzol bimolekular gelöst ist, das Benzol im Eisessig aber monomolekular. Das Eisessigmolekül besteht bis zu den grössten Verdünnungen im Benzol aus einzelnen Doppelmolekülen, erfährt also keinerlei Dissociation.

Gilt der von Raoult u. a. für eine Reihe von Fällen bestätigte Satz ganz allgemein, dass das Produkt aus Molekulargewicht M und der durch 1 Grm. in 100 Grm. Lösungsmittel gelöster Substanz erzeugten Gefrierpunktserniedrigung E für jede Flüssigkeit eine dieser eigenthümliche Constante T ist, deren Werthe oben angegeben sind, so kann man durch die Gefrierpunktserniedrigungen das Molekulargewicht (19) bestimmen.

Es ist nämlich

$$M = \frac{T}{E}.$$

Die Bildung von Hydraten, Benzolaten, überhaupt Verbindungen des gelösten Körpers mit Molekülen des Lösungsmittels, bei denen sich an ein Molekül des letzteren ein oder mehrere Moleküle des ersteren anlagern, sind auf die Bestimmung des Molekulargewichtes bei den in Betracht kommenden sehr verdünnten Lösungen ohne Einfluss auf das Resultat, wenn es sich nur darum handelt, zu bestimmen, ob das Molekulargewicht das einfache, doppelte oder dreifache ist. Dadurch, dass sich aus dem Lösungsmittel einige Moleküle an die gelösten Körper anlagern, wird die Concentration nur äusserst wenig geändert.

Anders gestaltet sich aber die Sache, wenn in der Lösung mehrere chemische Moleküle zu einem physikalischen verbunden sind, dann muss das Molekulargewicht zu gross gefunden werden. Dasselbe ist der Fall, wenn in den Hydraten etc. nicht ein Molekül mit einem Wassermolekül zusammentritt, sondern dieses mehrere der ersteren zusammenhält, wie dies ja bei vielen krystallisirten Körpern sicher der Fall ist, die in der einfachsten Weise geschrieben ½ Mol. Krystallwasser enthalten würden, oder irgend einen andern Bruchtheil eines Moleküles.

In diesen Fällen muss man die Gefrierpunktserniedrigung in verschiedenen Lösungsmitteln untersuchen. Findet eine solche Aneinanderlagerung statt, so werden die bei ihnen erhaltenen Werthe des Molekulargewichts wesentlich von einander abweichen. Versuche an einem einzigen können ganz wider sinnige Ergebnisse liefern.

Digitized by Google

Solche erhielten z. B. PATERNÒ und NASINI (20) bei Acetonitril ($C_2N_2H_2$) und bei Cyanometin ($(CH_3CN)_3$.

Verschiedene Resultate an den Lösungen von Oximen in Benzol und Eisessig erhielten BECKMANN und v. MEYER. Ersterer fand diese Körper der doppelten Formel, letzterer der einfachen entsprechend. Welches Lösungsmittel im speciellen Fall das richtigere Resultat giebt, lässt sich wohl a priori nicht entscheiden.

Spannkraft der Dämpfe aus Lösungen.*)

Löst man in einer flüchtigen Substanz einen festen Körper, so wird die Spannkraft derselben vermindert.

Die Spannkräfte der Lösungen werden in derselben Weise ermittelt, wie die von anderen Flüssigkeiten. Auch kann man, statt die Spannkräfte selbst zu messen, die Siedepunkte ermitteln und ist dies letztere besonders geschehen, wenn man untersuchen wollte, wie sich die Spannkräfte des Wassers ändern, wenn man steigende Mengen einer nichtflüchtigen oder auch flüchtigen Substanz in demselben löste. Man bestimmte dann einfach den Siedepunkt bei verschieden concentrirten Lösungen.

Um Siedeverzüge zu vermeiden, verwendet man nach GERLACH am besten bei Salzlösungen einen Becher von emaillirtem Eisenblech, bei Säuren einen solchen von rauhem Biscuitporcellan, bei Aetzlaugen ein blankgescheuertes Gefäss aus gestanztem Eisenblech.

Leitet man aber in eine Salzlösung Wasserdampf von 100°, so erhitzt sich dieselbe bis auf ihren Siedepunkt. Der sich condensirende Wasserdampf giebt eben seine latente Wärme an die Salzlösung ab, bis sie zu ihrem Siedepunkt erhitzt ist. Dann geht der Wasserdampf durch dieselbe hindurch.

Als Maass für die Aenderung der Spannkräfte bei Aenderungen der Concentration führt man die relative Spannkraftsverminderung ein. Es sei T die Spannkraft des Dampfes aus reinem Wasser, T_1 die aus der Salzlösung, P die Anzahl Gewichtstheile Salz in 100 Thln. Wasser, dann ist $\frac{T-T_1}{TP}$ die relative Spannkraftsverminderung (RSV). Sie ist die procentische Aenderung des Dampfes aus reinem Wasser für 1 Thl. Salz in 100 Thln. Wasser.

Um nicht zu kleine Werthe zu erhalten, multiplicirt man zweckmässig die in der eben angegebenen Weise berechneten Werthe von RSV mit 1000.

Statt die auf die Gewichtseinheit bezogene RSV zu betrachten, kann man auch die molekulare relative Spannkraftsverminderung K ermitteln, indem man den obigen Ausdruck mit dem Molekulargewicht M multiplicirt, es ist dann

$$K = \frac{T-T_1}{TP} \cdot M.$$

---

*) 1) TH. G. RIFFITHS, POGG. Ann. 2, pag. 227. 1824 (Siedep. von Lösungen). MAGNUS, POGG. Ann. 61, pag. 225. 1844. v. BABO, Verhandlungen d. Freiburger Naturf.-Gess. 17 u. 18. 1847. P. KREMERS, POGG. Ann. 97, pag. 19. 1856. WÜLLNER, POGG. Ann. 103, pag. 529. 1858. WÜLLNER, POGG. Ann. 105, pag. 85. 1858. WÜLLNER, POGG. Ann. 110, pag. 564. 1860. MOSER, WIED. Ann. 14, pag. 62. 1881. TAMMANN, WIED. Ann. 24, pag. 523. 1885. TH. GERLACH, FRESENIUS' Zeitschr. 26, pag. 413 (Siedep. von Lösungen). J. LEGRAND, POGG. Ann. 37, pag. 379. 1836. 2) G. TAMMANN, WIED. Ann. 29, pag. 165. 1887. 3) A. KUNDT, POGG. Ann. 140, pag. 489. 1870. 4) KONOWALOW, WIED. Ann. 14, pag. 51. 1881. 5) FRIEDEL, Bull. Soc. Chim. 24, pag. 160. 1875. 6) BERTHELOT, Compt. rend. 67, pag. 430. 1868. 7) ROSCOE, LIEB. Ann. 112, pag. 327. 1859; 116, pag. 203. 1860.

Digitized by Google

Spannkräfte von Salzlösungen (1).

Ueber die Verminderung der Spannkraft und deren Abhängigkeit von Concentration und Temperatur sind zunächst zwei Sätze aufgestellt worden.

1. Die Aenderung der Spannkraft einer Salzlösung bei einer Temperaturänderung ist proportional der entsprechenden Aenderung beim reinen Wasser (Gesetz von Babo).

Aus den sehr zahlreichen Versuchen von Wüllner und Tammann folgt, dass das Gesetz von Babo nicht streng richtig ist. Es sind eben die Spannkraftsänderungen bei einer Salzlösung nicht genau proportional der Aenderung der Spannkraft des Dampfes aus reinem Wasser bei Temperaturwechsel.

2. Die Spannkraftsverminderung bei gleichen Temperaturen ist direkt proportional der Menge des gelösten Salzes (Gesetz von Wüllner).

Diese beiden Gesetze sind nur angenähert richtig (s. weiter unten); soll aber das Wüllner'sche auch nur nahezu gelten, so muss man bald die Salze als Anhydride, bald als wasserhaltige Salze in der Lösung annehmen, wie die folgenden Zahlen zeigen. P ist der Procentgehalt, V die Spannkraftsverminderung, T die Versuchstemperatur.

$NaCl$. $T = 57·9$.

P	5	10	15	20	30
V	4·05	8·11	11·08	16·62	26·84
V/P	0·81	0·81	0·74	0·83	0·89.

also nahezu constant, die Abweichungen liegen ziemlich innerhalb der Fehlergrenzen.

Na_2SO_4. $T = 67·30$.

P	5	10	15	20	25
V	2·47	5·15	7·71	10·09	12·45
V/P	0·49	0·515	0·514	0·504	0·498.

Wir haben also bei 67·30° das Natriumsulfat als Anhydrid anzunehmen.

Chlorcalcium. $T = 55·69$.

P für $CaCl_2$	7·5	15	30
V	4·369	9·25	23·98
V/P	0·581	0·616	0·800.
P für $CaCl_2 + 6H_2O$	15·8	34·4	83·5
V	4·36	9·25	23·98
V/P	0·276	0·268	0·287.

Man sieht also, dass unter der Annahme des wasserhaltigen Salzes eher von einer Proportionalität zu sprechen ist als nnter der eines wasserfreien.

Die zerfliesslichen Salze treten fast alle mit Hydratwasser in der Lösung auf, die verwitternden und beständigen nicht.

Zu beachten ist, dass auch die festen Hydrate ziemlich beträchtliche Spannkräfte besitzen, die event. bei einer Berechnuug zu berücksichtigen wären.

Die durch 1 grm. Salz bei verschiedenen Temperaturen bewirkten Spannkraftserniedrigungen π lassen sich aus den Siedepunkten t verschieden concentrirter Lösungen berechnen, indem man sie von der bei $t°$ vorhandenen Spannkraft des Wassers abzieht und durch die Anzahl gelöster Gramme dividirt.

Auf diese Weise ergeben sich für

KNO_3 t	100·8 [1]	101·2	103·2	105·2	107·2	109·2	111·2	113·2	115·2	116·1
π	2·18	2·27	2·03	1·87	1·78	1·72	1·70	1·68	1·66	1·65.

[1]) Von Wüllner berechnet.

Wir haben also hier ein Maximum der Spannkraftserniedrigung.

Digitized by Google

Ferner:

$NaNO_2$	t	100·3	102·3	104·3	106·3	108·3	110·3	112·3
	π	2·90	3·03	3·06	3·11	3·17	3·21	3·25
	t	114·3	116·3	118·3	120·3	121·3		
	π	3·31	3·26	3·39	3·43	3·46.		

Nach TAMMANN gilt das WÜLLNER'sche Gesetz nur für die folgenden, freilich auch nur in Lösungen von relativ wenig verschiedener Concentration untersuchten Salze:

Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$, $MgSO_46H_2O$, $BaCl_22H_2O$ und NH_4Br.

Bei wachsendem Salzgehalt nehmen die RSV zu bei folgenden Salzen: KCl, KFl, RbCl, NaCl, NaBr, NaJ, Na_2SO_3, K_2CrO_4, $LiCl2H_2O$, $LiBr2H_2O$, $LiJ3H_2O$, $Li_2SO_4H_2O$. $CaCl_26H_2O$, $SrCl_26H_2O$, $BaBr_26H_2O$, $MgBr_26H_2O$, $Al_2O_3(SO_3)_318H_2O$.

Einige Zahlenbeispiele für den Gang der Werthe von $\frac{T-T_1}{T\cdot P}\cdot 1000$ sind die folgenden:

KCl	$P=13{\cdot}82$	26·72		NaCl	$P=14{\cdot}78$	21·94	35·66
$T=758$	$RSV=4{\cdot}32$	4·42		$T=88{\cdot}6$	$RSV=6{\cdot}05$	6·47	6·92
				$T=770{\cdot}9$	$RSV=5{\cdot}90$	6·12	6·58.

Mit wachsendem Salzgehalt nehmen die RSV ab beim Kalisalpeter, Natronsalpeter und Kaliumchlorat.

Beispiel:	KNO_3	$m=12{\cdot}68$	17·72	41·08	86·03	115·64
	$T=322{\cdot}6$	$RSV=2{\cdot}86$	2·08	1·69	1·77	1·77.

Mit wachsendem Salzgehalt nehmen die $S=RSV$ erst zu, dann ab bei: KBr, KJ, KCNS, NH_4Cl, $NaClO_3$, $LiNO_3$, $K_2CO_3\frac{1}{2}H_2O$, $BeSO_44H_2O$, $CaBr_26H_2O$, $SrBr_26H_2O$, $MgCl_2 + 6H_2O$.

Beispiel:		$m=20{\cdot}48$	41·09	51·38	81·53
	KCNS	$RSV=3{\cdot}26$	3·38	3·33	3·15
	T	$=130{\cdot}0$.			

Indess sind die Erscheinungen manchmal bei verschiedenen Temperaturen, also bei verschiedenen Werthen von T verschieden. Die oben aufgestellten Reihenfolgen beziehen sich auf kleine Werthe von T. Jedenfalls lassen sich keine allgemeinen Sätze aufstellen.

Die RSV nimmt bei einer Reihe von Salzen mit steigender Temperatur zu, bei anderen ab, bei anderen ist sie constant.

1. Eine Zunahme von RSV mit der Temperatur findet statt bei:

$KClO_3$, K_2SO_4, KNO_3, KCNS, KCl, KBr, KJ, CsCl, $NaNO_3$, $NaClO_3$, NH_4Cl.

Es sind dies meist wasserfreie Salze.

2. Eine Abnahme von RSV findet statt bei

NaCl, Na_2CO_3, $K_2CO_3\frac{1}{2}H_2O$, KFl, Na_2SO_4.

$LiNO_3$, $Li_2SO_4H_2O$, $LiCl2H_2O$, $LiBr2H_2O$, $LiJ3H_2O$.

$SrCl_26H_2O$, $CaCl_26H_2O$, $MgCl_26H_2O$, $BaBr_22H_2O$, $SrBr_26H_2O$, $CaBr_26H_2O$. $MgBr_26H_2O$.

$FeSO_45H_2O$, $CuSO_45H_2O$, $NiSO_46H_2O$, $CoSO_46H_2O$, $ZnSO_46H_2O$, $MnSO_46H_2O$. $BeSO_44H_2O$, $MgSO_46H_2O$, $Al_2(SO_4)_318H_2O$.

Dies sind Salze, die wenigstens bei niederen Temperaturen mit Krystallwasser verbunden krystallisiren.

3. Keine Veränderung findet statt bei:

NaJ, K_2CrO_4, NaBr, NH_4Br, RbCl, $BaCl_2\,2H_2O$.

Für die RSV kann man nun, anknüpfend an Entwickelungen von KIRCHHOFF, folgende Sätze aufstellen. Der Quotient T_1/T ist nach ihm von der Temperatur unabhängig, wenn beim Verdünnen der Salzlösung keine Wärmetönung auftritt, er wächst mit derselben, wenn ein Salz mit positiver Wärmetönung sich löst, er nimmt ab, wenn dies mit negativer geschieht. $\frac{T-T_1}{TP}$ zeigt natürlich das entgegengesetzte Verhalten.

Digitized by Google

Eine Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung findet nur für die unter 1. angeführten Salze statt.

Die Abweichungen von Theorie und Erfahrung lassen sich ganz ähnlich wie in vielen anderen Fällen durch die Abspaltung von Krystallwasser aus den wasserhaltigen Salzen in der Lösung ableiten.

Für die molekularen relativen Spannkraftserniedrigungen ergeben sich unter anderen die folgenden Werthe.

Dabei bezeichnet M das Molekulargewicht, E die relative Spannkraftserniedrigung, ME die molekulare Erniedrigung. Die Werthe für E sind den verdünntesten benutzten Lösungen entnommen.

Formel	M	E	$M \cdot E$	Formel	M	E	$M \cdot E$	Formel	M	E	$M \cdot E$
KCl	74·6	4·42	330	$FeSO_4 5aq$	242·0	0·61	147	Na_2CO_3	106·1	3·67	389
KBr	119·1	2·71	322	$CuSO_4 5aq$	249·5	0·53	132	Na_2SO_3	158·2	2·43	384
KJ	165·5	1·88	312	$NiSO_4 6aq$	263·0	0·50	132				
KFl	58·1	5·92	343	$CoSO_4 6aq$	263·0	0·46	121	LiCl2aq	78·5	4·57	359
KCNS	97·0	3·47	327	$ZnSO_4 6aq$	269·0	0·46	122	LiBr2aq	123·0	2·98	367
K_2SO_4	174·4	1·99	347	$MnSO_4 6aq$	259·0	0·42	109	LiJ3aq	187·9	1·85	347
KNO_3	101·2	2·99	302	$MgSO_4 6aq$	228·0	0·63	143	$LiNO_3$	69·0	5·46	377
$KClO_3$	112·6	2·31	260[1]	$BeSO_4 4aq$	177·0	0·80	141	Li_2SO_4 aq	128·0	2·78	348
—				—				—			
$K_2CO_3 1\frac{1}{2}aq$	165·2	2·37	391	$Be_2(SO_4)_3 12aq$	531·7	0·80	425	$BaCl_2 2aq$	244·1	1·91	467
K_2CrO_4	198·4	2·10	409	$Al_2(SO_4)_3 18aq$	667·7	0·31	209	$SrCl_2 6aq$	266·4	1·55	406
—				—				$CaCl_2 6aq$	218·9	1·97	422
RbCl	120·9	2·65	321	NaCl	58·4	5·90	344	$MgCl_2 6aq$	202·9	2·27	460
CsCl	168·5	2·05	345	NaBr	102·7	3·49	359	$BaBr_2 2aq$	333·1	1·52	505
NH_4Cl	53·5	5·09	273	NaJ	149·9	2·22	333	$SrBr_2 6aq$	355·4	1·27	450
NH_4Br	97·8	3·26	319	—				$CaBr_2 6aq$	307·5	1·67	513
$(NH_4)_2SO_4$	132·0	2·29	302	Na_2SO_4	142·2	2·37	337	$MgBr_2 6aq$	291·9	1·73	504
—				$NaNO_3$	85·1	3·55	302				
				$NaClO_3$	106·5	2·88	307				

[1]) Der Werth für $KClO_3$ ist zu klein, da sich hier E mit steigender Concentration schnell verändert.

Aus den Zahlen der Tabelle folgt: die Spannkraftserniedrigungen, welche Salze, indem sie sich in Wasser lösen, auf die Spannkraft seines Dampfes ausüben, sind umgekehrt proportional den Molekulargewichten bei Salzen, die eine ähnliche Zusammensetzung haben.

Dieser Satz gilt aber nur bis zu einem gewissen Grade, wenn auch ein Theil der Abweichungen sich daraus zu erklären vermag, dass nicht hinlänglich verdünnte Lösungen und auch nicht solche, die gleiche Mengen Salz enthalten, zur Vergleichung herbeigezogen worden sind. Natürlich gilt dann auch der aus dem ersten Satz folgende nur angenähert: die molekularen Spannkraftserniedrigungen analog zusammengesetzter Salze sind bei derselben Temperatur einander gleich.

Dass indess dieser Satz von Tammann auch dann nicht gilt, wenn man Lösungen vergleicht, die eine gleiche Spannkraftserniedrigung liefern, zeigen die Messungen von Gerlach. Gleiche Spannkraftserniedrigungen π rufen z. B. Lösungen hervor, die eine Anzahl von Molekülen z ententhalten (um grosse Zahlen zu vermeiden ist dabei $H = 1/100$ gesetzt).

$\pi = 85·3$ Millim.	$NaNO_3$ $z = 3·3$	KNO_3 $z = 4·65$		
$\pi = 146·4$ „	LiCl $z = 3·6$	$NaCl_2$ $z = 4·4$	KCl $z = 4·9$	
$\pi = 85·3$ „	$MgSO_4$ $z = 3·3$	$ZuSO_4$ $z = 3·75$		
$\pi = 146$ „	$MgCl_2$ $z = 2·1$	$CaCl_2$ $z = 2·26$	$SrCl_2$ $z = 2·73$.	

Die Abweichungen sind also recht gross.

Digitized by Google

Nicht die Spannkräfte selbst hat GERLACH untersucht, sondern die Siedepunkte von Lösungen verschiedener Concentration, er hat also die Temperaturen bestimmt, bei denen Lösungen verschiedener Salze und von verschiedener Concentration gleiche Spannkräfte besitzen. Seine Versuche erstrecken sich bis zu ausnehmend concentrirten Lösungen.

GERLACH stellt seine Resultate graphisch dar und zwar so, dass die Abscissen die Anzahl gelöster Salzmoleküle, die Ordinaten dagegen die Siedetemperaturen geben.

Man kann nun die Verbindungen ihrer Verwandtschaft nach gruppenweise zusammenfassen, dabei zeigt sich, dass die einer Gruppe entsprechenden Curven nie einander schneiden, sondern regelmässig übereinander gelagert sind, was nicht der Fall ist, wenn man als Abscissen einfach die in 100 Thln. Wasser enthaltene Anzahl Gramm wählt, die Curve für die erste Verbindung in der folgenden Zusammenstellung liegt stets am höchsten. Unregelmässigkeiten zeigen stets die Ammoniumsalze, die ja auch in den Lösungen in hohem Grade dissociirt sind.

Bei Salzen und Verbindungen in ihrem wasserfreien Zustande:

$LiCl$	$MgCl_2$		$NaNO_3$	K_2SO_4	$Na_2S_2O_3$
$NaCl$	$CaCl_2$	$Ca(NO_3)_2$	NH_4NO_3	$(NH_4)_2SO_4$	Na_2SO_4
KCl	$SrCl_2$	$Sr(NO_3)_2$	KNO_3	$MnSO_4$	$MgSO_4$
	$BaCl_2$ (?)	$Ba(NO_3)_2$	$Pb(NO_3)_2$	$FeSO_4$	$ZnSO_4$
					$KAl(SO_4)_2$

KOH	K_2CO_3	$KC_2H_3O_2$	$K_2C_4H_4O_6$
$NaOH$	Na_2CO_3	$NaC_2H_3O_2$	$NaKC_4H_4O_6$
		$Pb(C_2H_3O_2)_2$	$Na_2C_4H_4O_6$
			$C_4H_6O_5$

Bei Salzen und Verbindungen in ihrem Krystallwasser enthaltenden Zustande:

$MgCl_2+6aq$	$MgSO_4+7aq$	$MnSO_4+4aq$	$NaC_2H_3O_2+3aq$	Krystallisirte Weinsäure
$CaCl_2+6aq$	$ZnSO_4+7aq$	$KAl(SO_4)_2+12aq$	$Pb(C_2H_3O_2)_2+3aq$	„ Citronensäure
$SrCl_2+6aq$	$FeSO_4+7aq$			„ Oxalsäure.

Bei anderen Krystallwasser enthaltenden Salzen lässt sich ein gegenseitig gleichmässiger Verlauf der Siedepunktscurven nicht nachweisen, z. B.

nicht bei Na_2CO_3+10aq und Na_2SO_4+10aq,
vielleicht aber bei Na_2CO_3+10aq „ Na_2HPO_4+12aq.

In zusammengehörigen Verbindungen siedet bei gleicher molekularer Concentration im Allgemeinen das Salz mit grösserer Löslichkeit höher als das mit geringerer, so ist es in den folgenden Beispielen; das leichter lösliche Salz ist vorangestellt.

$LiCl-NaCl$, $KCl-K_2CO_3$, $Na_2CO_3-NaNO_3$, KNO_3-CaCl_2, $SrCl_2-BaCl_2$ u. s. f. Ausnahmen finden sich wieder hauptsächlich, wenn man Ammoniumverbindungen mit denen der Alkalimetalle vergleicht.

Einfache numerische Beziehungen zwischen Löslichkeit und Spannkraftserniedrigung sind nicht zu constatiren, so löst sich KNO_3 bei 100° dreimal so stark als bei 50°, das Verhältniss der Verminderung der Spannkraft nimmt nur zu wie 10 : 13, ebenso ist es bei $NaNO_3$ und KCl.

Umgekehrt ist es bei K_2SO_4 und Zucker, ihre Löslichkeit wächst auch mit der Temperatur, dagegen ist die hervorgebrachte Verminderung der Spannkraft bei niederen Temperaturen ein grösserer Bruchtheil derselben als bei höheren.

Eine weitere Beziehung ist, dass beim Vergleich analog zusammengesetzter Salze diejenigen Salzmoleküle, welche beim Akte der Lösung die geringste Verdichtung hervorrufen, bei gleicher

Digitized by Google

molekularer Concentration der Lösungen den Siedepunkt am meisten erhöhen. Diese Salzmoleküle sind beim Siedepunkt auch am meisten löslich.

Die Erscheinung der Spannkraftserniedrigung lässt sich nach TAMMANN in folgender Weise ableiten (2). Die Spannkräfte entsprechen der Zahl der aus den verschiedenen Flüssigkeiten austretenden Moleküle. Sind T, T_1, T_2, die Spannkräfte des reinen Wassers und zweier Lösungen; N, N_1, N_2, die Zahl der in diesen drei Fällen austretenden Moleküle, so gelten die Gleichungen

$$T:T_1 = N:N_1, \quad T:T_2 = N:N_2,$$
$$(T - T_1):(T - T_2) = (N - N_1):(N - N_2).$$

Die Zahl der durch die Salzmoleküle zurückgehaltenen Wassermoleküle ist in erster Annäherung der Zahl der vorhandenen Salzmoleküle proportional, ist diese m_1 und m_2 in 100 Thln. Wasser, so ist:

$$(N - N_1):(N - N_2) = m_1:m_2 \text{ also } (T - T_1):(T - T_2) = m_1:m_2.$$

Die Spannkraftserniedrigung ist proportional der Zahl gelöster Moleküle.

Rechnung muss noch dem getragen werden, dass beim Lösen das Volum des Wassers sich ändert, so dass, wenn a_1 und a_2 die Volumina der Lösungen sind, wenn das Lösungswasser das Volumen Eins erfüllt, Folgendes gilt:

$$(T - T_1)m_2 a_2 = (T - T_2)m_1 a_1.$$

Die Gleichung stimmt in vielen Fällen recht gut mit der Erfahrung.

WÜLLNER hat ausser Lösungen eines einzelnen Salzes auch solche von Gemischen untersucht und zwar von NaCl und Na_2SO_4; $NaNO_3$ und KNO_3; NaCl und KNO_3; KCl und $NaNO_3$; K_2SO_4 und $NaNO_3$.

Für all diese Gemische ergab sich, dass wenn man in Wasser Substanzen auflöst, die keine eigene Spannkraft besitzen, so vermindern sie die Spannkraft des Wasserdampfes direkt proportional ihrer Menge.

10 Thle. NaCl und 10 Thle. Na_2SO_4 geben bei 99·9° eine Verminderung		63·50
20 „ „ „ 20 „ „ „ 99·9° „ „		124·94.

Dagegen entspricht durchaus nicht die Wirkung des Gemisches der Wirkung der Summe der Salze, weder bei solchen Salzen, die nicht aufeinander chemisch wirken noch bei solchen, die dies thun.

So ist die Verminderung für

1 Grm. NaCl + 1 Grm. Na_2SO_4	$V = 0{\cdot}00934\,T - 0{\cdot}00000137\,T^2$,
für 1 „ NaCl	$V = 0{\cdot}00601\,T$
„ 1 „ Na_2SO_4	$V = 0{\cdot}00236\,T$
Summe	$V = 0{\cdot}00837\,T$.

Während also bei getrennten Lösungen $\frac{V}{T}$ eine Constante ist, ist dies nicht mehr bei den gemischten der Fall.

Bei anderen Salzen, z. B. den Nitraten, zeigen sich gleichfalls complicirte Verhältnisse.

Die molekularen Spannkraftsverminderungen von Lösungen von organischen Substanzen sind in neuerer Zeit auf das Eingehendste von RAOULT*) untersucht worden. Für den Werth:

$$k = \frac{T - T_1}{TP} \cdot M$$

findet er, dass er in ätherischen Lösungen constant bleibt für Lösungen, die 1—5 Mol. Substanz in 5000 Grm. Aether enthalten und die Temperatur zwischen 0 und 25° haben.

Ferner ist der Werth von k unabhängig vom gelösten Körper.

*) F. M. RAOULT, Compt. rend. 103, pag. 1125. 1886; 104, pag. 976, 1430. 1887; Beibl. 12, pag. 40; Zeitschr. f. physik. Chemie 2, pag. 353. 1888. Hier ist auch die Methode genau beschrieben. Weitere bestätigende Beobachtungen rühren von K. JAHN her: Math.-naturwiss. Ber. aus Ungarn 3, pag. 246. 1886; Beibl. 10, pag. 688.

Digitized by Google

So ist für:

	k		k
Aethylenchlorid	0·71	Benzylaldehyd	0·72
Terpentinöl	0·71	Caprylalkohol	0·73
Methylsalicylat	0·71	Cyanamid	0·74
Methylazocuminal	0·68	Anilin	0·71
Cyansäure	0·70	Quecksilberäthyl	0·69
Benzoësäure	0·71	Antimonchlorür	0·67
Trichloressigsäure	0·71		

Dividirt man k durch 74, das Molekulargewicht des Aethers, so erhält man $D = (T - T_1)/TP \cdot M/74$, es ist dies die Erniedrigung, die ein in 100 Mol. Aether gelöstes Molekül hervorbringen würde.

k ist fast unabhängig von dem gelösten Körper und beträgt im Mittel 0·71. Löst man also 1 Mol. einer Verbindung in 100 Grm. Aether, so wird die Spannkraft des Dampfes um einen constanten Bruchtheil ihres Werthes erniedrigt, der 0·71 zwischen 0° und 25° beträgt.

Löst man mehr Substanz, so nimmt D ab, um zuletzt Null zu werden. Setzt man $y = D \cdot 10^4$ und $x = (P \cdot 74)/M$, d. h. gleich der Zahl der in 100 Mol. gelösten Moleküle der Substanz, so kann man mit x und y eine Curve construiren. Die für jede Substanz gezeichnete Curve hat die Gestalt einer hyperbolischen. Die verschiedenen Substanzen entsprechenden Curven liegen einander sehr nahe, ja überdecken sich zum Theil. Sucht man die mittlere all dieser Curven, so genügt sie den Gleichungen zwischen:

$$x = 10 \text{ und } x = 100, \quad y = 100 - 1\cdot105x + 0\cdot0053x^2,$$
$$x = 100 \text{ und } x = 700, \quad y^2x^2 = 76 \times 10^7.$$

An den Enden fallen alle Curven zusammen.

Raoult hat nun noch die Erniedrigungen bestimmt, wenn er in den verschiedensten Lösungsmitteln die verschiedensten Substanzen löste. Die Gleichung für k, die zunächst für den Aether bewiesen ist, gilt nur für verdünnte Lösungen. Raoult hat daher nur Lösungen verglichen, die 4—5 Mol. fester Substanz enthielten. Bei den Messungen wurde die Temperatur so gewählt, dass die Spannkraft ca. 400 Millim. betrug.

Im Wasser wurden nur organische Substanzen gelöst: Zucker, Glucose, Weinsäure, Citronensäure, Harnstoff. In den anderen Substanzen wurde gelöst Terpentinöl, Naphtalin, Anthracen, C_2Cl_6, Methylsalicylat, Aethylbenzoat, Antimonchlorür, Quecksilberäthyl, Benzoësäure, Valeriansäure, Trichloressigsäure, Thymol, Nitrobenzol, Anilin. Der Einfluss der Spannkraft der gelösten Substanzen war meist zu vernachlässigen. Die molekularen Spannkraftserniedrigungen, die diese Substanzen hervorrufen, gruppiren sich um zwei Werthe, von denen der eine normale doppelt so gross ist als der andere. Die normale Erniedrigung rufen hervor die einfachen und chlorirten Kohlenwasserstoffe und die Aether, die anomale die Säuren. Bei Aceton und Aether zeigen indess alle eine normale Erniedrigung.

Dividirt man die Grösse k durch das Molekulargewicht M' des Lösungsmittels, so erhält man die relative Spannkraftserniedrigung, die ein Molekül, gelöst in 100 Mol. Flüssigkeit, hervorrufen würde. Die Tabelle enthält die Werthe für die normalen Grössen:

Lösungsmittel	k	k/M'	Lösungsmittel	k	k/M'
Wasser	0·185	0·0102	Benzol	0·83	0·0106
Phosphorchlorid	1·49	0·0108	Jodmethyl	1·49	0·0105
Schwefelkohlenstoff	0·80	0·0105	Bromäthyl	1·18	0·0109
CCl_4	1·62	0·0105	Aether	0·71	0·0096
Chloroform	1·30	0·0109	Aceton	0·59	0·0101
Amylen	0·74	0·0106	Methylalkohol	0·33	0·0103

k und M' ändern sich alle im Verhältniss 1:9, k/M' bleibt fast constant, 1 Mol. fester nicht salzartiger Substanz gelöst in 100 Mol. einer Flüssigkeit erniedrigt deren Dampfspannung um einen nahezu constanten Bruchtheil ihres Werthes nahe an 0·0105.

Digitized by Google

Zwischen der molekularen Gefrierpunktserniedrigung und der molekularen Spannkraftserniedrigung in Lösungen muss aus theoretischen Gründen ein einfacher numerischer Zusammenhang bestehen. Es muss sein

$$\frac{p_0 - p}{p} = \frac{\vartheta_0 - \vartheta}{\alpha},$$

wo z. B. p_0 und ϑ_0 die Spannkraft und der Gefrierpunkt des Wassers und p und ϑ die entsprechenden Grössen der Lösung sind.

Diese Gleichung ist mehrfach abgeleitet worden, so von KOLACEK, PLANCK, (WIED. Ann. 15, pag. 43. 1882) u. A., nur dass der Werth α bei ihnen ein wenig verschiedene Werthe 102 und 104·5 hat, je nach den zu Grunde gelegten Beobachtungen der latenten Dampf- und Schmelzwärme. Für den speciellen Fall, dass p den atmosphären Druck bedeutet, werden sehr nahe der Unterschied Δ zwischen dem Gefrierpunkt des reinen Wassers und einer 1 Thl. Salz auf 100 Thle. Wasser enthaltenden Lösung und der Unterschied Δ_1 zwischen den entsprechenden Dampfspannungen verbunden durch

$$\Delta = \Delta_1 / 7·6.$$

Diese auch empirisch von RAOULT (Compt. rend. 87, pag. 167. 1878; Beibl. 2, pag. 595) aufgestellte Relation wird sehr nahe durch Beobachtungen desselben bestätigt, wie die folgenden Zahlen zeigen, besonders, wenn man beachtet, dass man eigentlich die Spannkraftsdifferenzen bei 0° und nicht bei 100° hätte in Rechnung bringen müssen.

	Δ	$\Delta_1 : 7·6$		Δ	$\Delta_1 : 7·6$
Quecksilberchlorid	0·048	0·058	Kaliumchlorat	0·215	0·240
Quecksilbercyanür	0·059	0·087	Kaliumnitrat	0·245	0·280
Bleinitrat	0·104	0·110	Ammoniumsulfat	0·273	0·230
Bariumnitrat	0·145	0·137	Bromkalium	0·295	0·310
Silbernitrat	0·145	0·160	Natriumnitrat	0·347	0·380
Kaliumnitroprussiat	0·146	0·165	Ammoniumnitrat	0·378	0·361
Kaliumchromat	0·200	0·213	Chlorkalium	0·446	0·450
Kaliumsulfat	0·210	0·201	Chlornatrium	0·600	0·604
Jodkalium	0·215	0·225	Chlorammonium	0·639	0·565

Ueber das Verhalten von Lösungen von colloiden Substanzen liegen noch wenige Versuche vor. Beobachtungen von GUTHRIE (Chem. News. 10, pag. 83. 1877, Beibl. 1, pag. 251) schienen zu ergeben, dass die Spannkraft der Lösungen colloider Substanzen gleich oder gar kleiner als die von reinem Wasser sei, während diejenigen von E. WIEDEMANN und LÜDEKING (WIED. Ann. 25, pag. 145. 1885) eine kleine Erniedrigung der Spannkraft lieferten, die aber weit kleiner ist als bei entsprechenden Concentrationen von Salzlösungen.

Wir betrachten jetzt die Verhältnisse, die eintreten, wenn der gelöste Körper und das Lösungsmittel flüchtig sind. Hier liegen die Verhältnisse viel complicirter.

Es können zwei Fälle eintreten. 1. Die Flüssigkeiten sind vollkommen unlöslich in einander 2. Die Flüssigkeiten sind ganz oder theilweise löslich in einander.

1. Bei vollkommen in einander unlöslichen Flüssigkeiten ist die Spannkraft des Gemisches gleich der Summe der Spannkräfte der Bestandtheile. Es gilt das DALTON'sche Gesetz der Partialdrucke.

Digitized by Google

Einige Beispiele sind die folgenden:

Wasser und Schwefelkohlenstoff.

Temp.	H_2O	CS_2	Summa	Gemenge	Diff.
8·85	8·48	189·2	197·7	196·8	0·9
2·07	10·51	216·7	227·2	225·9	1·3
18·85	16·20	285·2	301·4	299·5	1·9
26·86	26·32	388·7	415·0	412·3	2·7

Wasser und Benzol.

Temp.	H_2O	C_6H_6	Summe	Gemenge	Diff.
10·10	9·23	47·0	56·2	54·9	1·3
15·26	12·91	60·5	73·4	72·3	1·1
19·88	17·26	75·7	93·0	91·5	1·6
22·53	20·30	86·0	106·3	104·3	1·5

Ein solches Gemisch siedet, sobald die Summe der Spannkräfte gleich dem äusseren Druck ist. Die Zusammensetzung des überdestillirenden Dampfes ist dem Volumen nach gegeben durch das Verhältniss der Spannkräfte. Sind diese $p_1 p_2$ und $d_1 d_2$ die den beiden Dämpfen zukommenden Dichten, so ist das Verhältniss der überdestillirenden Mengen dem Gewichte nach:

$$q_1 : q_2 = p_1 d_1 : p_2 d_2.$$

(Vergl. hierzu Artikel Dichte, Bd. III, pag. 253).

Dies kann zur Bestimmung der Dampfdichten benutzt werden.

Das Verhältniss $p_1 : p_2$ ermittelt man am besten, indem man durch die eine der Flüssigkeiten einen Dampfstrom der anderen leitet und das Destillat analysirt (3).

2. Lösen sich die Flüssigkeiten vollkommen in einander, so soll nach MAGNUS und REGNAULT die Spannkraft einen Verlust erleiden und einen mittleren Werth zwischen denen beider Bestandtheile besitzen; davon giebt es aber viele Ausnahmen.

Gemische von Ameisensäure und Wasser haben kleinere Spannkräfte als Wasser und Ameisensäure für sich. Ein Gemisch von 77·5 § Ameisensäure und 22·5 § Wasser siedet bei 760 Millim. bei 107°, reine Ameisensäure bei 101·1°. Dass nicht ein Hydrat von bestimmter Zusammensetzung hierbei vorhanden ist, erweist sich daraus, dass mit dem Druck die Zusammensetzung der constant siedenden Mischung sich ändert. In noch anderen Fällen liegt die Spannkraft höher als diejenige des flüchtigsten Bestandtheiles, so ist es bei gewissen Gemischen aus Wasser und Alkohol. Welcher dieser Fälle eintritt, hängt von den Volumänderungen und den Wärmeentwickelungen beim Mischen ab, sowie von dem Unterschied der Siedepunkte der ungemischten Flüssigkeiten. Indess lassen sich bisher noch allgemein keine einfachen Relationen aufstellen.

Hat man zwei theilweise mischbare Flüssigkeiten, so kann entweder ein Ueberschuss der einen oder anderen vorhanden sein, oder dies ist nicht der Fall. Im ersten Fall haben wir zwei getrennte Schichten. Dann ist die Spannkraft unabhängig von der absoluten Grösse dieser Schichten und bei der Destillation ist die Zusammensetzung des Destillates constant, so lange noch getrennte Schichten vorhanden sind. Dabei ist es gleichgültig, ob die Flüssigkeit A oder B die obere ist.

Es lässt sich nämlich theoretisch und experimentell ableiten, dass die Spannkräfte gesättigter Lösungen von A in B und von B in A gleich sein müssen. (KONOWALOW, WIED. Ann. 14, pag. 219. 1881.)

Ein Beispiel enthält das Folgende.

Aethyläther und Wasser.

1 Thl. $H_2O + 33$ Thle. $C_4H_{10}O$, $T = 19·8$ $S = 432·2$,

1 „ $H_2O + \frac{1}{10}$ Thl. $C_4H_{10}O$, $T = 19·8$ $S = 430·1$.

Digitized by Google

Auch wenn drei Flüssigkeiten vorhanden sind, gilt ähnliches, nur dass hier der übergehende Theil nicht mehr eine constante Zusammensetzung hat (vergl. auch PIERRE und PUCHOT Ann. Chim. Phys. 4, pag. 29).

Für die einfachsten Verhältnisse hat neuerdings PLANCK einige auch durch die Erfahrung gestützte Sätze enwickelt. Dieselben gelten nur für sehr verdünnte Lösungen, also wenn die Zahl der Moleküle des gelösten Körpers sehr klein gegenüber der Zahl der Moleküle des lösenden ist und zweitens, wenn der gelöste Stoff in der Lösung keinerlei chemische Verbindung erfährt, also mit seinem normalen Molekulargewicht darin enthalten ist, oder auch, wenn bei weiterer Verdünnung keine weitere Contraction und Wärmetönung eintritt. Die Sätze lauten:

1. Die Differenz der numerischen Concentrationen des gelösten Stoffes c_1 in der Flüssigkeit und im Dampf c_1' ist gleich der relativen Dampfdruckerniedrigung

$$c_1 - c_1' = \frac{p_0 - p}{p_0}.$$

Dabei ist die numerische Concentration das Verhältniss der Molekülzahlen des Stoffes zu der gesammten Molekülzahl des Lösungsmittels und des Stoffes (eine ähnliche Gleichung gilt für die Siedepunktserhöhung). Ist also die Zusammensetzung der Flüssigkeit bekannt, so lässt sich aus der Dampfdruckänderung die Zusammensetzung des Dampfes berechnen.

2. Das Verhältniss der Mengen des gelösten Stoffes im Dampf und in der Flüssigkeit ist gleich einer Grösse K, die durch Temperatur und Druck bestimmt ist:

$$c_1'/c_1 = K.$$

Die Differentialquotienten von $\log K$ nach Temperatur und Druck lassen sich durch die Wärmetönung und die Volumveränderung bei der Verdampfung ausdrücken.

Aus diesen Sätzen folgt weiter: je nachdem die Spannkraft des Dampfgemisches kleiner oder grösser ist als die des reinen Lösungsmittels bei derselben Temperatur, enthält die Flüssigkeit oder der Dampf den Stoff in grösserer Concentration, oder auch: wird die Spannkraft des Lösungsmittels durch Auflösung eines Stoffes vermindert, so geht der letztere mit geringerem Procentgehalt in das Destillat ein als in den Rückstand. Im Grenzfall, d. h. wenn $p = p_0$, wird $c_1 = c_1'$, das Gemisch siedet constant.

Man kann die Dampfspannungen von Gemischen zweier Flüssigkeiten als Function des Gehaltes an einer derselben graphisch darstellen.

Bei den Mischungen von Alkohol und Wasser ändert sich die Form der Curve fortwährend in gleichem Sinne. Beim Methylalkohol schliessen sie sich der Geraden an, liegen also auf der Linie des arithmetischen Mittels, beim Aethylalkohol liegen sie beträchtlich oberhalb dieser Geraden, doch sind die Ordinaten etwas kleiner als die Endordinaten, beim Propylalkohol endlich sind alle Ordinaten grösser als die Endordinaten, so dass also die Spannung der Gemische grösser ist als die der Componenten. Ein Maximum tritt für 75 proc. Alkohol ein, da der mittlere Theil der Curve fast gradlinigt und nur wenig gegen die Abscissenachse geneigt ist, so ist hier die Spannkraft fast unabhängig von der Zusammensetzung. Beim Butylalkohol, der nur theilweise löslich ist, wird der mittlere Theil der Curve parallel zu der Abscissenachse und sinkt dann schnell zu den Grenzcoordinaten. Die Ordinate des Maximums ist nahe gleich der Summe der Grenzcoordinaten, der Charakter ist fast derselbe wie ihn REGNAULT für ein Gemisch von zwei vollkommen in einander unlöslichen Flüssigkeiten aufgestellt hat.

Bei den Säuren zeigt die Ameisensäure ein Minimum, und sind für ihre Gemische mit Wasser meist die Spannkräfte weit kleiner als die für jeden einzelnen Bestandtheil.

Bei Essigsäure fallen die Curven mit zunehmendem Gehalt von der Spannkraft des Wassers zu der der reinen Säure; zwischen 0% bis 60% Säure ist die Spannkraft fast constant. Bei Buttersäure zeigt sich ein Maximum, das mit steigender Temperatur zu Mischungen von immer geringeren Säuregehalten rückt.

Digitized by Google

Nach KIRCHHOFF nimmt, wenn a die Spannkraft der Lösung, b dagegen die Summe der Spannkräfte der beiden in einander gelösten Substanzen bedeutet, $\frac{a}{b} = \mu$ mit der Temperatur zu oder ab, je nachdem bei der Mischung eine Temperaturerhöhung oder Erniedrigung eintritt.

Dieser Satz gilt zunächst nur für Salzlösungen und solche Gemische, bei denen der Dampf allein aus der einen Flüssigkeit besteht und hat sich dort bewährt, er bestätigt sich nicht mehr für Gemische, deren Dampf beide Bestandtheile enthält.

Bei den Gemischen von Wasser und Alkohol, sowie in vielen anderen Fällen, so bei Gemischen von Schwefeläther und Alkohol, Schwefeläther und Schwefelkohlenstoff bleibt μ nahezu constant, aber nicht ganz. Dagegen wächst μ stark bei den Mischungen aus Wasser nnd Säuren. In der That findet ja auch die letzte Mischung mit starken Wärmetönungen statt. Kleine Wärmetönnngen treten übrigens bei jedem Mischen auf.

Aus dem Gang der Spannkraftscurven von Gemischen lassen sich die bei der Destillation auftretenden Erscheinungen in folgender Weise nach KONOWALOW ableiten.

Wir nehmen in beliebigem Verhältniss in einander lösliche Flüssigkeiten, dann ist die Spannkraft eine Funktion des Mischungsverhältnisses. Ist eine solche Mischung in einem durch einen Stempel verschlossenen Gefäss enthalten, so ist zum Gleichgewicht nöthig:

1. Der auf dem Stempel ruhende äussere Druck ist gleich dem Druck der gesättigten Dämpfe.

2. Vergrössert (verkleinert) man das Dampfvolumen, so darf der Druck der Dämpfe nicht grösser (kleiner) werden.

1. Die Dampfspannungscurve steigt, es ist $ds/dp > 0$, s ist die Spannkraft, p der Procentgehalt an der Substanz A. Der Dampfraum ist zunächst unendlich klein. Wird er grösser, so muss $s \geqq s'$, also $p \overset{=}{>} p'$ werden. Sind A und B die gegebenen Mengen der Flüssigkeiten im Gemisch, so muss

$$A/B \geqq A'/B'$$

sein, wenn A' und B' die Flüssigkeitsmeugen nach der Vergrösserung des Volumens bedeuten, sind a und b die Mengen Flüssigkeit in Dampfform, so muss

$$A/B \overset{=}{>} (A-a)/(B-b) \text{ sein oder } A'/B' \overset{=}{<} a/b.$$

2. Ist $ds/dp < 0$, so ist $A'/B' \overset{=}{>} a/b$.

Geht ds/dp durch 0 also von > 0 zu < 0 oder von > 0 zu < 0, so muss an der Stelle, wo es Null ist,

$$A'/B' = a/b$$

sein.

Eine Mischung, der ein Maximum oder Minimum der Spannkraft entspricht, hat also bei der betreffenden Temperatur dieselbe Zusammensetzung wie ihr Dampf.

Die Flüssigkeitsgemische theilen sich in Bezug auf ihr Verhalten bei der Destillation in drei Gruppen.

1. Gemische, deren Spannkraftscurve kein Maximum und kein Minimum hat. Bei ihnen braucht kein Mischungsverhältniss zu existiren, dessen Zusammensetzuug identisch mit der eines Dampfes ist; wir kennen auch bisher kein solches. Dann ändert sich aber stetig beim Verdampfen die Zusammensetzung nnd bei constanter Temperatur die Spannkraft, sowie bei constantem äusserem Druck die Siedetemperatur.

Von welchem Gemisch man auch ausgehen mag, stets geht bei wiederholter Destillation die Flüssigkeit von höherer Spannnng rein über, während die von geringerer rein zurückbleibt.

2. Gemische, deren Spannkraftscurve ein Maximum besitzt. Bei constanter Temperatur hleibt eiue Flüssigkeit zurück, deren Spannkraft und Zusammensetzung sich von der des Maximums entfernt, die des Dampfes liegt näher an demselben.

Bei constantem Drucke bei der Destillation entfernt sich der Rückstand von der Zusammensetzung, die der minimalen Siedetemperatur zugehört, das erste Destillat nähert sich ihr. Destillirt man das erste Destillat wiederholt, so erhält man endlich ein Destillat von minimaler Siedetemperatur, das constant siedet. Destillirt man das Gemisch weiter, so erhält man einen Rückstand, der nur noch die eine der beiden Flüssigkeiten enthält und zwar diejenige, zwischen welcher und dem dem Maximum der Spannung entsprechendem Gemisch das ursprüngliche lag.

Digitized by Google

3. Bei einem Gemisch, dass ein Minimum in der Spannkraftscurve besitzt, findet man ganz analog, dass nach fortgesetzter Destillation der Rückstand von der der minimalen Spannung entsprechenden Zusammensetzung ist, das Destillat aber endlich die ungemischte Flüssigkeit darstellt, die auf derselben Seite der Minimalmischung liegt.

Diese Schlüsse haben die Versuche gerechtfertigt.

So siedet ein Gemisch von 23 Propylalkohol mit 77 Buttersäure constant und hier liegt auch das Maximum der Spannkraftscurve, ebenso liefern 25 % Buttersäure enthaltende Gemische der Säure mit Wasser bei 99·5° constant siedende Gemenge, während andererseits ein ca. 40 % Säure enthaltendes Gemisch einen Rückstand aus reiner Buttersäure lieferte.

Ameisensäure siedet constant bei 107·1°, wenn auf 77·5 Säure 22·5 Wasser kommen, entsprechend dem Minimum der Spannkraft.

Constant siedende Gemische sind die folgenden (4):

Zusammensetzung des Gemisches	Gehalt an dem ersten Bestandtheil	Siedetemperatur des ersten Bestandtheiles	Siedetemperatur des zweiten Bestandtheiles	Siedetemperatur des Gemisches
$HCl \cdot H_2O$		$< -20°$	100°	110°
$HBr \cdot H_2O$		$< -20°$	100°	126°
$HJ \cdot H_2O$		$< -20°$	100°	127°
$H_2CO_2 \cdot H_2O$		99·9°	100°	107·1°
$HCl\,{CH_3 \atop CH_3}{>}O$ (5)		$< -20°$	−26°	−2°
$HNO_3 \cdot H_2O$		86°	100°	120·5°
Propylalkohol	77 %		100°	
$C_4H_8O_2 + H_2O$	25 %	163°	100°	99·5°
$C_3H_6O_2 \cdot H_2O$		97·4°	100°	85·5°
$C_2H_5OCS_2$ (6)		78·3°	48°	43°

Bei den ersten Substanzen liegt der Siedepunkt des Gemisches höher, bei den letzten niedriger als der der einzelnen Substanzen. Es folgt daraus, dass alle diese Körper in ihren Spannkraftscurven ein Maximum resp. Minimum besitzen.

Die Zusammensetzung (7) des constant siedenden Gemisches hängt von der Temperatur, also von dem Druck ab, wie die folgenden Zahlen von Roscoe zeigen. Demnach stellen die constant siedenden Gemische keine chemische Verbindung dar.

Roscoe hat nämlich die Siedepunkte und die Zusammensetzung der wässrigen Salzsäure bei verschiedenen Drucken bestimmt und folgende Resultate erhalten:

Druck in Metern	Siedepunkt	Procentgehalt an HCl
0·10	61—62	22·8
0·21	76—77	22·1
0·30	84—85	21·7
0·38	91	21·3
0·49	97	20·9
0·62	103	20·6.

Constitution der Lösungen. Zustand der Salze in Lösungen.*)

1. Lösungen im Allgemeinen.

Eine äusserst wichtige Frage ist nun, in welchem Zustand befinden sich Salze in den Lösungen, vor allem sind sie als Hydrate oder als Anhydride in denselben enthalten und im ersten Falle, wie viel Molküle Wasser enthalten sie;

*) 1) P. H. P. Ingenhoez, Chem. Ber. 12, pag. 1678. 1879; Beibl. 4, pag. 231. 2) Planck, Wied. Ann. 32, pag. 462. 1887. 3) Planck, Zeitschr. f. physik. Chem. 1, pag. 577. 1887; Beibl. 12, pag. 142. 4) Planck, Wied. Ann. 34, pag. 146. 1888. 5) van t'Hoff, Arch. nérl. 1886, Zeitschr. f. phys. Chem. 1, pag. 481. 1887.

Digitized by Google

weiter, wenn wir dimorphe Körper lösen, welcher Modifikation entspricht der gelöste Körper.

Keinen Aufschluss kann uns meist die Form geben, in der sich der Körper im Moment des Krystallisirens ausscheidet, denn es ist sehr wohl möglich, ja wahrscheinlich, dass die Moleküle des festen Körpers sich erst in dem Momente bilden, in dem sie sich ausscheiden.

1. Als Hilfsmittel zur Lösung der hier vorliegenden Fragen können uns dienen die Löslichkeitsverhältnisse. Etwaige Abnahmen derselben, die auf ursprüngliche Zunahmen mit der Temperatur folgen, machen das Entstehen eines niederen Hydrates in der Lösung wahrscheinlich. Das wasserärmere Hydrat ist weniger löslich als das wasserreichere. So ist es bei Natriumsulfat, Calciumsulfat, Natriumcarbonat und vielen anderen Körpern.

2. Ein anderes Hülfsmittel bietet die Farbe. Oft sind die wasserhaltigen Salze in verschiedenen Stufen der Hydratation verschieden gefärbt, und entsprechende Farbenwechsel zeigen die Lösungen.

So ist Kupferchlorid in concentrirter Lösung grün, in verdünnter blau. Die blaue Farbe geht offenbar in Folge von Wasserverlust beim Erwärmen in die grüne über. Dasselbe tritt bei Zusatz von Wasser entziehenden Mitteln, wie Alkohol, Salzsäure, ein.

Die wasserhaltigen Kobaltsalze sind roth, die wasserfreien dagegen blau gefärbt. Lösungen bei niederen Temperaturen sind roth, solche bei hohen blau gefärbt, man kann hier wohl annehmen, dass auch in den Lösungen diejenigen Salze vorhanden sind, die die betreffenden Farben besitzen. Ein Zusatz von Natriumchlorid lässt das Blau früher erscheinen, indem es offenbar den Kobaltsalzen einen Theil des Wassers entzieht.

3. Man kann ferner alle diejenigen Eigenschaften verwenden, bei denen Eigenschaften des Lösungsmittels proportional dem Gehalt an gelöster Substanz verändert werden, indem, wenn das Salz in der Lösung wasserfrei vorhanden ist, der Procentgehalt an demselben ein ganz anderer ist, als wenn es im wasserhaltigen Zustand existirt; dahin gehören Gefrierpunktserniedrigung, Spannkraftserniedrigung, Dichtemaximumerniedrigung. Wir haben schon früher eine Reihe von einschlagenden Fragen besprochen. Es ist klar, dass nicht alle diese drei Erscheinungen auf Hydrate mit gleichem Wassergehalt führen müssen, da die Gefrierpunkte und Dichtemaxima bei niedrigen, die Spannkräfte aber meist bei relativ hohen Temperaturen bestimmt werden.

4. Die Lösungswärme lässt sich ebenfalls verwenden. Findet die grösste Wärmebindung beim Lösen desjenigen Hydrates statt, das unter normalen Verhältnissen auskrystallisiren würde, so ist es selbst oder ein noch mehr Wasser enthaltendes als in der Lösung befindlich anzunehmen. Bei dem in der Lösung enthaltenen Hydrat wird eben beim Lösen gar keine Wärme frei durch die Verbindung zwischen Wasser und Anhydrid.

Löst man z. B. Kupfersulfat, Natriumsulfat, Chlorcalcium und viele andere Salze in wasserfreiem Zustand, so findet eine sehr starke Wärmeentwickelung statt, löst man sie dagegen im wasserhaltigen, so tritt an deren Stelle eine Wärmeabsorption. Im ersteren Fall tritt ausser der Lösungswärme noch die Verbindungswärme zur Bildung eines Hydrates auf. Man muss also hier jedenfalls ein Hydrat in der Lösung annehmen.

5. Man hat ferner vielfach angenommen, dass, wenn irgend eine Eigenschaft bei steigender Concentration einen besonderen Punkt zeigt, dass dann diesem

Digitized by Google

Punkt ein besonderes Hydrat entspricht. So z. B. wenn das elektrische Leitungsvermögen ein Maximum resp. Minimum zeigt oder der Differentialquotient desselben nach der Temperatur diese Eigenschaft besitzt, oder wenn analoges bei den Reibungscoëfficienten, den Wärmeleitungscoëfficienten eintritt. Hauptsächlich hat man die Existenz bestimmter Hydrate auch aus dem Auftreten von Contractionsmaximis beim Mischen zweier Substanzen erschlossen. Doch sind die hieraus gezogenen Schlüsse nicht ganz stichhaltig, denn einmal sind uns die mechanischen Vorgänge, die alle diese Erscheinungen bedingen, noch äusserst unklar und dann wird jede Lösung, also auch eine solche, die solche ausgezeichnete Eigenschaften besitzt, stets Gemische eines hervorragenden Hydrates und von Wasser sein, so dass also die Zusammensetzung des betreffenden Gemisches noch durchaus nicht das betreffende Hydrat darstellt.

6. Keine Schlüsse lassen sich wie erwähnt ziehen aus den sich bei der Krystallisation abscheidenden Hydraten.

Eine bei einer höheren Temperatur gesättigte Lösung eines Salzes scheidet bekanntlich beim Abkühlen einen Theil desselben ab und zwar meist bei verschiedenen Temperaturen mit einem verschiedenen Wassergehalt und mit einer verschiedenen Krystallform, in der Art, dass etwa bis zu einer Temperatur *a* wasserfreies Salz, zwischen *a* und *b* ein bestimmtes Hydrat, zwischen *b* und *c* ein zweites Hydrat u. s. f. auskrystallisirt.

So krystallisirt Mangansulfat ($MnSO_4$) bei 100° mit $\frac{1}{2}H_2O$, zwischen 20 und 40 monoklin mit $4H_2O$, zwischen 7 und 20° mit $5H_2O$, unter 6° mit $7H_2O$ monoklin.

Natriumchlorid giebt bei gewöhnlicher Temperatur wasserfreie Würfel, bei —5° dagegen monokline Tafeln mit $2H_2O$ u. s. f.

Dieses sich abscheidende Hydrat braucht nun durchaus nicht in der Lösung enthalten zu sein, sondern es muss nur eine bestimmte Relation zwischen der Spannkraft des in ihm enthaltenen Wassers und derjenigen der Salzlösung bestehen. Jedenfalls ist nicht anzunehmen, dass das gelöste Salz einem weniger Wasser enthaltenden Hydrat entspricht, als das sich ausscheidende.

Wir wenden uns nun zu der Frage, sind die Salze zum Theil in Basis und Säure in der Lösung dissociirt. (Die Ansichten von Arrhenius und Planck, dass die Salze in ihre Ionen zerfallen, werden wir nachher besprechen.)

Die hierher gehörigen Erscheinungen haben wir zum grossen Theil bei Dissociation besprochen. Wir können folgende Mittel u. a. zur Untersuchung benutzen.

1. Die Gefrierpunkts- und Spannkrafts-Erniedrigungen.

2. Die magnetischen Eigenschaften, sobald das freie Hydrat der Basis einen anderen Magnetismus besitzt als das im Salz befindliche.

3. Farbenveränderungen, so bei den Eisenoxydsalzen.

4. Diffusionserscheinungen, so beim Chlormagnesium, bei den Eisenoxydsalzen, vielen Acetaten. Die Zusammensetzung des Diffusates ist bei diesen in Bezug auf das Verhältniss von Salz und Basis eine andere, als die des Ausgangskörpers.

5. Auch thermochemische Untersuchungen können hier Anhaltspunkte liefern.

Doppelsalze. Die meisten Doppelsalze sind in verdünnten Lösungen nicht als solche enthalten, sondern wir haben es mit gemischten Lösungen der gesonderten Bestandtheile zu thun.

Als Hülfsmittel zur Erkennung, ob das erste oder zweite der Fall ist, können alle die eben aufgeführten Hilfsmittel dienen. Das hauptsächlich angewandte

ist die Diffusion. Dieselbe giebt freilich zunächst nur an, ob eine Dissociation vorhanden ist oder nicht. Mittelst der Gefrierpunktserniedrigungen kann auch der Grad der Dissociation bestimmt werden, aus den thermochemischen Daten ebenfalls, indem man die Mischungswärmen der getrennten Lösungen bestimmt und die Lösungswärme des festen Salzes.

In ausgedehnter Weise hat neuerdings Fr. Rüdorff durch Diffussion die dissociirten und nicht dissociirten Doppelsalze zunächst in verdünnten Lösungen ermittelt.

Nicht dissociirt sind z. B. die folgenden:

$$KCy + AgCy$$
$$2KCy + HgCy_2$$
$$2KCy + CdCy_2$$
$$2KCy + NiCy_2$$
$$6KCy + Cu_2Cy_2$$
$$2NaCl + PtCl_4 + 6H_2O$$
$$3Na_2C_2O_4 + Fe_23C_2O_4 + 6H_2O$$
$$3K_2C_2O_4 + Fe_23C_2O_4 + 6H_2O$$
$$3K_2C_2O_4 + Cr_22C_2O_4 + 6H_2O.$$

Dissociirt sind dagegen z. B. die Doppelsulfate der Alkalien und der Metalle aus der Zinkgruppe, die Alaune, das Bisulfat des Kaliums, das man als Doppelsalz auffassen kann, die Doppelchloride der Alkalimetalle und der Metalle der Zinkgruppe, Brechweinstein, schwefelsaures Kupferoxydammoniak und manche andere.

Diese Dissociation ist selbst noch in concentrirteren Lösungen vorhanden, sie nimmt aber stark ab, wenn man gesättigte Lösungen untersucht. Während bei ersteren die Zusammensetzung in dem Diffusat sehr stark von der des Doppelsalzes abweicht, so nähert sie sich dieser sehr, wenn man eine Lösung diffundiren lässt, die sich in Berührung mit festen Krystallen des Doppelsalzes befindet. Es ist dies an Kaliumkupfersulfat, Ammoniummagnesiumsulfat, Kaliumchromalaun, Ammoniummangansulfat und Ammoniumkupferchlorid nachgewiesen. In einer völlig gesättigten Lösung sind aber die eben genannten Salze und jedenfalls auch die ihnen analogen im unzersetzten Zustand enthalten. Die Bestandtheile der Doppelsalze treten bei zunehmender Concentration erst kurz aber doch noch vor der Krystallisation zusammen. Ebenso ergeben Versuche von Ingenhoes, dass in verdünnter Lösung vollkommen zersetzt (1) sind Baryumacetonitrat, Calciumacetochlorid und Baryumformionitrat. Erst bei verminderter Wassermenge bilden sich Moleküle dieses Doppelsalzes unter Wärmeentwicklung, und zwar wird als Bedingung dafür ein gewisses Gleichgewicht zwischen den beiden getrennten Salzen und dem Wasser nöthig sein.

2. Verdünnte Lösungen.

Für verdünnte Lösungen sind in neuerer Zeit mannigfach theoretische Betrachtungen angestellt worden, welche die experimentell gefundenen Gesetze resp. Regelmässigkeiten auch theoretisch ableiten sollen. Dieselben haben im Grossen und Ganzen befriedigende Resultate ergeben.

Dass die von verschiedenen Gesichtspunkten aus unternommenen Versuche im wesentlichen zu demselben Ergebniss geführt haben, beruht darin, dass die verschiedenen Gelehrten sehr verdünnte Lösungen betrachtet und für diese annehmen, dass gewisse physikalische Eigenschaften sich proportional der Anzahl zusammentretender Moleküle ändern, so z. B. ist nach Planck (2) die Energie einer Lösung gegeben durch:

$$U = nu + n_1u_1 + n_2u_2 \ldots .$$

Digitized by Google

Das Volumen V durch:

$$V = nv + n_1 v_1 + n_2 v_2 \ldots .$$

Hier ist $n_1 n_2 \ldots .$ die Zahl der gelösten Moleküle, n die der Moleküle des Lösungsmittels S, die v bezeichnen die Volumina derselben, die u die Energien.

Die beiden Gleichungen sagen aus, dass bei weiterer Verdünnung keine Wärmeentwickelung mehr eintritt, denn vermehrt man n bei constanter Temperatur und Druck, so wächst U gerade um den Betrag der Energie, der in dem zugeführten Flüssigkeitsquantum enthalten ist, aus der anderen Gleichung folgt, dass bei weiterer Verdünnung keine Volumänderung mehr eintritt, sondern dass das Volumen der Lösung gerade um den Betrag des zugeführten Volumens vermehrt wird.

Aus solchen Betrachtungen gewinnt Planck folgende zwei Sätze:

Die verhaltnissmässige Erniedrigung der Dampfspannung (p_0 ist die der Salzlösung, p die des reinen Wassers) ist direkt gleich dem Verhältniss der Molekülzahlen n und n_1 des Salzes und des Wassers:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n_1}{n}.$$

Für eine 1proc. Lösung eines Salzes mit dem Molekulargewicht m_1 in Wasser wird, da hier $n_1/n = 1/(5{\cdot}6{\cdot}m_1)$,

$$\frac{p_0 - p}{p_0} m_1 \cdot 5{\cdot}6 = 1.$$

Für die Gefrierpunktserniedrigung $\vartheta_0 - \vartheta$ ergiebt sich

$$(\vartheta_0 - \vartheta)\frac{Q_0}{\vartheta_0^2} = \frac{n_1}{n}.$$

ϑ_0 ist die Gefriertemperatur des reinen Lösungsmittels, ϑ die der Lösung Q die latente Schmelzwärme. Setzt man die numerischen Werthe für Wasser ein, so erhält man $(\vartheta_0 - \vartheta)/102 = \frac{n_1}{n}$, d. h. die Gefrierpunktserniedrigung, dividirt durch 102, ist gleich dem Verhältniss der Molekülzahlen des Salzes und Wassers.

Für eine 1proc. Lösung in Wasser folgt:

$$\frac{(\vartheta_0 - \vartheta)\, m_1}{18{\cdot}2} = 1.$$

Die Beobachtung bestätigt nun die oben aus möglichst allgemeinen Principien abgeleiteten Resnltate nicht; diese Annahmen sind 1. unbeschränkte Gültigkeit des Energieprincipes und 2., dass man sich vorstellt, alle Substanzen liessen sich durch genügende Temperaturerhöhung und Druckerniedrigung in den vollkommenen Gaszustand bringen, und dass für diesen das Avogardo'sche Gesetz gültig ist.

Es wäre nun in einzelnen Fällen möglich, dass die Versuche nicht an hinlänglich grossen Verdünnungen angestellt sind, um die früher aufgestellten Gleichungen anzuwenden, doch kann darin nach Planck nicht der Grund liegen, sondern er will die Erscheinungen durch die Annahme erklären, dass in sehr verdünnten Lösungen die Salzmoleküle chemische Veränderungen erfahren haben. Zerfällt z. B. das Molekül, von dem n_1 vorhanden waren, in verschiedene, von denen $n_1, n_2, n_3 \ldots$ vorhanden sind, so folgen die beiden Gleichungen

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{\vartheta_0 - \vartheta}{102} = \frac{n_1 + n_2 + n_3 + \ldots}{n},$$

d. h. für eine genügend verdünnte wässrige Lösung ist die verhältnissmässige Erniedrigung der Dampfspannung oder auch die Gefrierpunktserniedrigung dividirt durch 102 gleich dem Verhältniss der Zahl aller Moleküle des gelösten Stoffes, einerlei, ob sie gleichartig oder ungleichartig sind, zu der Zahl der Wassermoleküle.

Die aus dieser Gleichung berechnete Molekularzahl ist in den meisten Fällen eine grössere als die wirklich angenommene.

Digitized by Google

Aus den oben gegebeoen Gleichungen leitet PLANCK (3) die folgende ab:

$$T = 1{\cdot}97 \frac{\vartheta_0^2}{q_0} \frac{n\,M}{n_0\,M_0}.$$

Hier ist M das gewöhnliche Molekulargewicht des gelösteo Stoffes, M_0 das des Lösungsmittels, T die Gefrierpunktserniedrigung, n ist die Zahl der wirklich vorhaodenen (gleichartigen oder ungleichartigen) Moleküle des gelösten Stoffes, n_0 die Zahl derer des Lösungsmittels, n_0M_0 ist die Masse des Lösungsmittels, dagegen ist $n\,M/i$ die des gelösten Stoffes, wo i einen Maassstab für den Grad der Zersetznng liefert. Haben die Moleküle das oormale Molekulargewicht, so ist $i = 1$; sind lauter Doppelmoleküle vorhanden, so ist $i = \frac{1}{2}$ etc.

Für eioe Lösung, die 1 Thl. Salz auf 100 Thle. Lösungsmittel enthält, ist:

$$\frac{n\,M}{i} : n_0M_0 = 1:100, \text{ uod damit wird: } T = 0{\cdot}0197 : \frac{\vartheta_0}{q_0}\,i.$$

Die normale molekulare Gefrierpunktserniedriguog $I_{\text{norm.}}$ ist diejenige bei Lösungen, wo $= 1$, und man hat $T_{\text{norm.}} = 0{\cdot}0197\,(\vartheta_0^2/q_0)$. Ist der beobachtete Werth T, so ist $T/T_{\text{norm.}} = i$.

Die folgende Tabelle enthält eioe Zusammenstelluog der hier in Betracht kommenden Grössen.

Lösungsmittel	ϑ_0	q_0	$T_{\text{norm.}}$	T oach RAOULT	
Essigsäure	290·2	44·34	37·5	36—40;	19
Ameisensäure	281·9	58·44	26·8	28;	14
Benzol	278·4	29·09	52·5	47—51;	25
Nitrobenzol	278·7	22·30	68·7	68;	34
Wasser	273·4	79·58	18·5	33—43;	17—20

Der theoretische Werth voo T fällt stets mit eioem der gefundeneo Werthe zusammen. Es giebt also bei jedem der fünf Lösungsmittel Stoffe, die sich mit unverändertem Molekulargewicht lösen. Bei den ersten vier Lösungsmittelo ist in Uebereinstimmung mit der Aonahme von RAOULT der grössere der beiden Werthe der normale; bei dem Wasser ist das Umgekehrte der Fall. Die Stoffe, die den Erniedrigungscoëfficient 18·5 liefern, werden sich ohne Zersetzung lösen, die anderen werden dabei eine Dissociation erfahren, indem sich jedes Molekül in zwei oder gar drei, wie bei den Bariumverbinduogeo, spaltet.

Wollen wir die Schlüsse aus der Theorie bis in ihre letzten Conseqoenzen in diesen Fällen anerkennen, so müsseo wir aonehmen, dass io diesen Fällen die Salze io den Lösungen in ihre Bestaodtheile zersetzt sind, uod zwar nach ARRHENIUS nicht etwa in die Basis und die Säure, sondern io die beideo Ionen, d. h. die beiden Theile, io die sie primär durch den galvanischen Strom zerlegt werden.

Man kann, wie erwähot, io verschiedener Weise zu diesen Resultaten gelangen, einmal, iodem man die molekularen Gefrierpunktserniedrigungen betrachtet oder die Spaookraftserniedrigungen, zweitens, indem man den osmotischen Druck untersucht, d. h. die Höhe, bis zu der eine Flüssigkeit auf der einen Seite einer Membran steigen kann, wenn sich auf derselben eine Salzlösung von bestimmter Concentration befindet, auf der anderen Wasser und die Cooceotration der Salzlösung unverändert erhalteo wird. Drittens, indem man die elektrischen Leitungsfähigkeiten untersocht.

Zu beachten ist indess, dass eine Reihe voo Consequenzen sich aus der obigen Anschauung ergeben, die nicht mit den Thatsachen übereinstimmen, woranf schon PLANCK (4) selbst aufmerksam gemacht.

Berechnet man nämlich aus den Dampfspannungen den Zersetzungsgrad mit steigender Concentration, so nimmt dieser zo, statt wie die Theorie verlangt, abzunehmen. Auch die Conseqoenzen für die Abhäogigkeit des Leitvermögens von der Cooceotrattoo lassen sich da, wo Besonderheiten wie Maxima auftreten, nicht durch diese Theorie erklären.

Ueber die Art der Constitution einer solcheo Lösung, io der die Salzmoleküle in ihre Bestandtheile zerfallen siod, spricht sich ARRHENIUS folgender Maassen aus.

Obgleich der gelöste Körper sich so verhält, als ob er io seinen Iooen theilweise dissociirt wäre, so ist doch die Dissociation, die hier in Frage kommt, nicht völlig gleich mit derjenigen, die z. B. bei dem Zerfallen eines Ammoniumsalzes bei höherer Temperatur vorkommt. Im ersten Fall sind nämlich die Produkte der Dissociation (die Ionen) mit sehr grossen Quantitäteo Elek-

Digitized by Google

tricität von unter einander entgegengesetzter Art geladen, wodurch gewisse Bedingungen (die Incompressibilität der Elektricität) auftreten, aus denen folgt, dass die Ionen nicht ohne sehr grossen Aufwand von Energie in merkbarem Grade von einander getrennt werden können.

Dagegen kann man bei gewöhnlicher Dissociation, wo keine solche Bedingungen vorkommen, im Allgemeinen die Produkte der Zersetzung von einander trennen.

Moleküle, die nicht in ihre Ionen zerfallen sind, nennt ARRHENIUS inactive. Als Aktivitätscoëfficient α bezeichnet der Verfasser das Verhältniss der Zahl aktiver Moleküle zu der Gesammtzahl der vorhandenen. Er lässt sich berechnen aus dem Werth des von VAN'T HOFF eingeführten Coëfficienten i, d. h. dem Verhältniss zwischen dem von einem Körper thatsächlich ausgeübten osmotischen Drucke und dem osmotischen Drucke, den er ausüben würde, wenn er aus lauter inactiven (nicht dissociirten) Molekülen bestände. i ist gleich der Summe aus der Anzahl inactiver Moleküle und der Anzahl der Ionen, nachdem diese Summe mit der Totalanzahl von inactiven und activen Molekülen getheilt worden ist. Wenn also m die Anzahl inactiver und n die Anzahl activer Moleküle vorstellt, und k die Anzahl von Ionen, in welche jedes active Molekül sich spaltet, repräsentirt (z. B. für KCl ist $k = 2$, nämlich K und Cl, für $BaCl_2$ und K_2SO_4 ist $k = 3$, nämlich Ba, Cl und resp. K, K und SO_4), so ist:

$$i = \frac{m + k \cdot n}{m + n}.$$

Da der Activitätscoëfficient $(\alpha) = n/(m + n)$ ist, so ist auch:

$$i = 1 + (k - 1)\,\alpha.$$

Wir können aber wohl aus den obigen theoretischen Consequenzen zunächst nur schliessen, dass in einer Reihe von Salzlösungen dem Wasser gegenüber sich die Salze so verhalten, als ob der elektropositive und elektronegative Theil für sich wirkte, während bei anderen dies nicht der Fall ist.

Als eine der Hauptstützen für die Annahme einer Dissociation der Salze im eben entwickeltem Sinne ist noch geltend gemacht, dass die Eigenschaften der Salzlösungen additive sind, d. h. dass die beiden Ionen mit Eigenschaften in denselben enthalten sind, durch deren Summation sich einfach die der Lösung ergiebt. Geht man etwa von den Kaliumsalzen zu den Natriumsalzen über, so ändern sich die Eigenschaften stets um gleich viel; geht man von den Chloriden zu den Bromiden über, so findet dasselbe statt u. s. f.

Indess nicht alle Salze zeigen dieses einfache Verhalten. Sie lassen sich vielmehr in zwei Kategorien theilen.

1. Bei den starken Säuren und Basen findet sich das additive Verhalten. Dahin gehören $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Ca(OH)_2$, LiOH, NaOH, KOH, TlOH und HCl, HBr, HJ, HNO_3, $HClO_2$ und $HClO_4$.

Diese sollen also in der Lösung grösstentheils dissociirt sein.

2. Hier gilt die Additivität nicht; dieselben sollen in der Lösung wenig dissociirt sein. Dahin gehören die Salze $HgCl_2$ (und andere Hg-Salze), CdJ_2, $CdSO_4$, $FeSO_4$, $MgSO_4$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$ und $Cu(C_2H_3O_2)_2$, die schwachen Basen und Säuren wie NH_3 und die verschiedenen Amine, H_3PO_4, H_2S $B(OH)_3$, HCN, Ameisen-, Essig-, Butter-, Wein-, Aepfel- und Milchsäure.

Eigenschaften, die die Additivität zeigen, sind: Neutralisationswärmen, specifisches Gewicht und Volumen, specifisches Brechungsvermögen, Capillaritätsconstanten, Leitungsvermögen, Gefrierpunktserniedrigung, Dampfdruckerniedrigung, osmotischer Druck, isotonischer Coëfficient etc.

Diese Eigenschaft der Additivität sagt übrigens nichts anderes aus, als dass bei der Substitution des elektropositiven Bestandtheiles eines Salzes durch einen anderen elektropositiven die Aenderung der Eigenschaften die gleiche ist, welches auch der elektronegative sein mag und umgekehrt, in anderen Fällen besagt sie, dass in die verschiedenen Verbindungen die Atome mit denselben Eigenschaften

Digitized by Google

eintreten, ohne dass daraus aber etwas über die Eigenschaften der freien Atome geschlossen werden könnte.

Dieselben additiven Eigenschaften finden sich aber bei flüssigen und festen Körpern aller Art, sowohl Elektrolyten als nicht Elektrolyten, ohne dass darum auf eine Dissociation derselben geschlossen werden könnte.

ARRHENIUS hat nun gefunden, dass die meisten Nichtleiter einen Werth von $i = 1$ haben, dass sie also nicht dissociirt sind. Eine Ausnahme machen Rohrzucker, Mannit, Dextrose, Glycerin, Chloralhydrat.

Der Quotient i ist ferner zu 1 berechnet bei Lithiumhydrat, einer Reihe von Säuren (nicht schwefliger Säure, die wahrscheinlich oxydirt wird), den Salzen der einbasischen Säuren mit Ausnahme von LiCl.

Grössere Abweichungen zeigen sich bei einer zweiten Klasse von Körpern, den zweibasischen Salzen.

Diese zerfallen selbst in zwei Kategorien. Bei den Cadmiumsalzen und den Sulfaten sinkt i beob. / i ber. mit der Concentration. Wahrscheinlich sind in concentrirten Lösungen complicirtere Moleküle vorhanden, die mit der Verdünnung zerfallen.

Bei der zweiten Kategorie, den Salzen von Ca, Sr, Mg und Cu nimmt i beob. / i ber. mit der Concentration zu. Bei äusserster Verdünnung würde man aber noch nahezu hier für i beob. / i ber. den normalen Werth erhalten.

Dieselbe Grösse 1, die in der VAN'T HOFF'schen Gleichung auftritt, kann auch aus Versuchen über die Leitfähigkeit abgeleitet werden. In der folgenden Tabelle sind für eine Reihe von Substanzen Werthe der Grösse i angegeben.

g ist die Anzahl Gramm-Moleküle im Liter, $M \cdot E$ die Molekulargefrierpunktserniedrigung, i_1 der gefundene $= M \cdot E / 18 \cdot 9$, i_2 der berechnete Werth von i.

g	$M \cdot E$	i_1	i_2	i_1/i_2
Aethylalkohol, C_2H_6O.				
0·125	1·83	0·97		
0·313	1·89	1·00		
0·620	1·91	1·01		
1·24	1·98	1·05		
Acetamid, CH_3CONH_2.				
0·119	1·98	1·04		
0·297	1·91	1·01		
0·744	1·91	1·01		
1·240	1·95	1·03		
Rohrzucker, $C_{12}H_{22}O_{11}$.				
0·0445	2·04	1·08		
0·0947	2·11	1·11		
0·1650	2·05	1·08		
0·316	2·12	1·12		
0·494	2·25	1·19		
0·809	2·54	1·34		
1·010	2·71	1·43		
Essigsäure, CH_3COOH.				
0·135	1·98	1·05	1·01	1·04
0·337	1·96	1·04	1·01	1·03
0·842	1·91	1·01	1·00	1·01
1·403	1·91	1·01	1·00	1·01
Chlornatrium, NaCl.				
0·0467	3·79	2·00	1·88	1·07
0·1117	3·64	1·93	1·84	1·05
0·194	3·54	1·87	1·82	1·03
0·324	3·51	1·86	1·79	1·04
0·539	3·50	1·85	1·74	1·06
Chlorcalcium, $CaCl_2$.				
0·0476	5·17	2·74	2·52	1·09
0·119	4·95	2·62	2·42	1·09
0·199	5·01	2·66	2·34	1·13
0·331	5·16	2·73	2·24	1·22
Magnesiumchlorid, $MgCl_2$.				
0·0532	5·13	2·71	2·43	1·12
0·133	5·02	2·66	2·38	1·12
0·322	5·33	2·82	2·19	1·29
0·537	5·70	3·02	2·09	1·44
Cadmiumjodid, CdJ_2.				
0·0544	2·96	1·57	1·53	1·02
0·136	2·35	1·24	1·39	0·90
0·342	2·09	1·11	1·31	0·84
0·684	2·19	1·16	1·25	0·91
Kupfersulfat, $CuSO_4 + 5H_2O$.				
0·0393	2·52	1·33	1·41	0·95
0·112	2·17	1·15	1·34	0·85
0·254	1·94	1·03	1·27	0·81
0·523	1·77	0·94	1·22	0·77
0·973	1·78	0·92	1·18	0·78

Digitized by Google

In anderer Weise als PLANCK ist VAN'T HOFF (5) zu Beziehungen zwischen Spannkraftserniedrigung, Gefrierpunktserniedrigung und Molekulargewicht gelangt. Er geht wie erwähnt von den Erscheinungen des osmotischen Druckes aus und zwar bei Lösungen, die so verdünnt sind, dass man die gegenseitigen Wechselwirkungen der Moleküle des gelösten Körpers aufeinander vernachlässigen kann.

Für solche Lösungen muss aus theoretischen Gründen Proportionalität zwischen der Concentration nnd dem osmotischen Druck vorhanden sein, wie es, so weit Versuche vorliegeo, durch diese bestätigt wird. So ergeben s. B. die Beobachtungen von PFEFFER mit Znkerlösnngen vom Procentgehalt C folgende Werthe für den osmotischen Druck P:

C	1	2	2·74	4	6$\frac{1}{8}$	
P	585	1016	1518	2082	3075	Millim.
P/C	535	508	554	521	513	„

Ferner ergeben Versuche von DE VRIES, dass isotonische Lösungén, wenn ihre Concentrationen in gleichem Verhältniss geändert werden, isotonisch bleiben (gleichen osmotischen Druck behalten).

Der osmotische Druck ist der absoluten Temperatur proportional.

Weiter lässt sich zeigen, dass der osmotische Druck einer Gaslösung gleich dem Drucke des freien Gases bei gleicher Concentration und Temperatur ist. Dabei ist nnr vorausgesetzt, dass das betreffende Gas dem HENRY'schen Gesetze für die Absorption folgt. Es lässt sich dann die AVOGADRO'sche Hypothese erweitern: bei gleichem osmotischem Druck und gleicher Temperatur enthalten gleiche Volumina der verschiedensten Lösungen gleiche Zahl von Molekülen und swar diejenige, welche bei derselben Spannkraft und Temperatur in demselben Volumen eines Gases enthalten ist. Die angegebene Beziehnng findet, wie die Erfahrung zeigt, auf Körper aller Art Anwendung, nicht nur anf diejenigen, welche bei gewöhnlichen Umständen Gasform besitzen. Berechnet man z. B. danach aus der Dichte des Wasserstoffs und dem Molekulargewicht des Zuckers den osmotischen Druck p, welchen eine 0·994 proc. Zuckerlösung ausüben muss, so erhält man die Werthe der folgenden Tabelle, denen die von PFEFFER für eine gleiche Lösung gefundenen Werthe p' sind:

Temperatur	6·8	13·7	14·2	15·5	22	32	36
p (Athmosph.)	0·665	0·681	0·682	0·686	0·701	0·725	0·735
p' „	0·664	0·691	0·671	0·684	0·721	0·716	0·747

Mit Hülfe der vorigen Sätze gelangt der Verfasser ferner unter Benützung zweier geeigneter Kreisprocesse zur Herleitung der von RAOULT für die Spannkraft über Lösungen experimentell gefundenen Gesetze. Es haben danach nämlich verdünnte Lösungen in die Lösungen in demselben Mittel bei gleichem Molekülgehalt gleiche Dampfspannung.

Ferner ist die moleknlare Dampfdruckverminderung K (der Bruchtheil, um welchen die Spannkraft über die Flüssigkeit dnrch Anflösen eines Molekulargewichts eines Körpers in 100 Gewichtstheilen des Lösungsmittels erniedrigt würde, wenn die Gesetze für sehr verdünnte Lösungen bis zu solchen Concentrationen gültig blieben) von der Temperatur unabhängig und ausserdem dem Molekulargewicht des Lösungsmittels proportional. Die Proportionalitätsconstante berechnet sich auf Grund der im vorigen Absatz erwähnten Verallgemeinerung des AVOGADRO'schen Satzes so, dass $K = 0·01\ M$ wird (M ist das Molekulargewicht), wie es die in der folgenden Tabelle angegebenen Versuchsergebnisse von RAOULT bestätigen:

	Wasser	Schwefelkohlenstoff	Chloroform	Benzol	Jodmethyl	Brommethyl	Aether	Aceton	Methylalkohol
K	0·185	0·80	1·30	0·83	1·49	1·18	0·71	0·59	0·33
M	18	76	119·5	78	142	109	74	58	32

In analoger Weise wie für die molekulare Dampfdruckverminderung leitet der Verfasser für die molekulare Gefrierpunktserniedrigung t einen Satz her. Derselbe lautet, wenn T den Gefrierpunkt des Lösungsmittels und W die Schmelzwärme desselben bezeichnet:

$$t = 0·02\ \frac{T^2}{W}.$$

Diese Formel spricht zunächst den von RAOULT experimentell gefundenen Satz aus, dass

verdünnte Lösungen verschiedener Substanzen in demselben Mittel gleichen Gefrierpunkt haben, wenn die Substanzen in gleichen molekularen Mengen gelöst sind. Ferner lässt sich aus der Gleichung der Werth von t für verschiedene Lösungsmittel, deren Gefrierpunkt und Schmelzwärme bekannt ist, berechnen. In der folgenden Tabelle sind einige berechnete Werthe mit den von RAOULT gefundenen zusammengestellt:

Lösungsmittel	T	W	$0\cdot02\ T^2/W$	t (RAOULT)
Wasser	273	79	18·9°	18·5°
Essigsäure	273 + 16·7	43·2	38·8°	38·6°
Ameisensäure	273 + 8·5	55·6	28·4°	27·7°
Benzol	273 + 4·9	29·1	53°	50°
Nitrobenzol	273 + 5·3	22·3	69·5°	70·7°

Für Aethylenbromid berechnet sich aus den Werthen von T und t die Schmelzwärme zu 13. Eine direkte Bestimmung von PETTERSON ergab übereinstimmend 12·9.

Bei einer ausgedehnten Vergleichung der angeführten Sätze mit den experimentell gefundenen Resultaten zeigen sich in sehr vielen Fällen Abweichungen und zwar von der Art, dass sie secundären Ursachen nicht zugeschrieben werden können. Um diese Abweichungen mit in Rechnung zu ziehen, verfährt der Verfasser folgendermaassen. Die für die Abhängigkeit des osmotischen Druckes P von der absoluten Temperatur T und dem Volumen V der Lösung, in welchem sich die Gewichtseinheit der gelösten Substanz befindet, angegebenen Gesetze lassen sich durch die Formel

$$PV = RT$$

zusammenfassen, welche dem BOYLE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz entspricht. Nimmt man in die Formel noch die erwähnte Erweiterung des AVOGADRO'schen Satzes auf, so berechnet sich die Constante R aus den Daten für Wasserstoff zu 845, falls das Volumen in Cbcm., der Druck in Kgrm. auf das Quadratm. ausgedrückt wird. In diese Formel führt nun der Verfasser eine neue Constante i ein, um dadurch die Abweichungen vom AVOGADRO'schen Gesetz, wie er sich ausdrückt, mit in Rechnung zu ziehen. Er setzt:

$$PV = i\ 845\ T.$$

Der Werth von i lässt sich aus der molekularen Gefrierpunktserniedrigung bestimmen, indem die für dieselbe geltende Beziehung nunmehr in $t = 0\cdot02\, i\, T_2 / W$ übergeht. Diejenigen Fälle, für welche sich $i = 1$ findet, werden als normale bezeichnet, i bestimmt dann, wie oben nach PLANCK ausgeführt, den Grad der Zersetzung. E. WIEDEMANN.

Lymphe*) nennt man den Inhalt des Lymphgefässsystems, eines zartwandigen, im ganzen Körper bei allen Wirbelthieren verbreiteten Röhrensystems, dessen Hauptstämme mit dem Blutgefässsystem und zwar mit den Venen zusammenhängen, in diese einmünden. Derjenige Theil des Lymphgefässsystems, welcher mit dem Verdauungskanal in Verbindung steht — die Lymphgefässe des Dünndarmes und der *Ductus thoracicus* — enthält zur Zeit der Verdauung eine

*) 1) v. GORUP-BESANEZ, Lehrb. d. physiol. Chem., 3. Aufl., pag. 388. KÜHNE, Lehrb. d. physiol. Chem., pag. 252. HOPPE-SEYLER, Physiol. Chem., pag. 590. HERMANN, Handbuch d. Physiol. 5, 2. Abth., pag. 302. 2) FANO, Arch. f. Anat. u. Physiol., Physiol. Abth. 1881, pag. 277. 3) SAVNIOLI, Ebend., pag. 269. 4) POISEUILLE et LEFORT, Compt. rend. 46, pag. 677. 5) v. MERING, Arch. f. Anal. u. Physiol., Phys. Abth. 1877, pag. 379. 6) A. WÜRTZ, Compt. rend. 49, pag. 453. 7) HOPPE-SELYER, Physiol. Chem., pag. 592. 8) v. GORUP-BESANEZ, Lehrb. der physiol. Chem., pag. 393. 9) HOPPE-SEYLER, Physiol. Chem., pag. 592. 10) HENSEN u. DÄHNHARDT, VIRCHOW's Arch., Bd. 37, pag. 55 u. 68. 11) HENSEN, PFLÜGER's Arch., Bd. 10, pag. 94. 12) RASKE, Zeitschr. f. phys. Chem. 10, pag. 336. 13) HAMMARSTEN, Sitzungsber. der K. sächs. Ges. der W. math.-physik. Klasse 1871, pag. 617. 14) TSCHIRIEW, Ebendas. 1874. 15) H. BUCHNER, Arbeiten aus der physiol. Anstalt zu Leipzig 1876, pag. 108. 16) STRASBURG, PFLÜGER's Arch., Bd. 6, pag. 85. 17) J. GAULE, Arch. f. Anal. u. Physiol., Phys. Abth. 1878, pag. 468. 18) THOMSA, Sitzungsber. der Wien. Akad. d. Wiss., Bd. 96, pag. 185. 19) EMMINGHAUS, Ber. d. K. sächs. Gesellsch. d. Wiss. 1873, pag. 267. 20) LESSER, Ebendas. 1871, pag. 590. 21) PREUSSE, Zeitschr. f. physiol. Chem., Bd. 4, pag. 282. 22) J. MUNK, VIRCHOW's Arch., Bd. 80, pag. 10.

Digitized by Google

von der sonstigen Lymphe sowohl äusserlich, als auch der chemischen Zusammensetzung nach sehr erheblich abweichende Flüssigkeit, welche speciell Chylus genannt wird. Man hat also »Verdauungslymphe« oder »Chylus« und »Gliederlymphe« oder Körperlymphe oder Lymphe im engeren Sinn zu unterscheiden. In vollkommen nüchternem Zustand des Thieres ist die Verdauungslymphe, der Inhalt des *Ductus thoracicus*, von der gewöhnlichen Lymphe nicht verschieden.

Physikalische Eigenschaften. — Die Lymphe, erhalten durch Anschneiden der grossen Lymphgefässstämme des Halses oder der Extremitäten bei grossen Thieren stellt eine in der Regel leicht getrübte, seltener klare, bisweilen in Folge stärkeren Fettgehaltes auch weisslich trübe Flüssigkeit dar von alkalischer Reaction, schwachem salzigem Geschmack. Die Färbung der Lymphe ist wechselnd, in der Regel ist sie ganz schwach gelblich gefärbt, mitunter fast farblos, mitunter stärker gelb. Mitunter röthet sich die Lymphe ein wenig beim Stehen an der Luft, mitunter ist sie auch von vornherein schwach röthlich gefärbt in Folge von Beimischung von Blutkörperchen. In der Regel, jedoch nicht constant, scheiden sich beim Stehen der Lymphe weiche Fibringerinnsel aus, welche mit den aus Blut ausgeschiedenen identisch sind. Die Gerinnung bleibt regelmässig aus bei solchen Thieren, denen man Peptonlösungen in die Venen eingespritzt hat [Fano (2)] in Uebereinstimmung mit dem Verhalten des Blutes, welches dadurch gleichfalls seine Gerinnbarkeit einbüsst.

Ungelöste Bestandtheile. Von geformten, nicht gelösten Bestandtheilen enthält die Lymphe nur sogen. Lymphkörperchen oder Lymphzellen, welche mit den farblosen Blutzellen, den Leukocyten, identisch sind. Ausserdem regelmässig äusserst feine, auch bei starken Vergrösserungen nur staubförmig erscheinende Körnchen, die im Wesentlichen jedenfalls aus Fett bestehen, vielleicht von einer Eiweisshülle umgeben.

Chemische Zusammensetzung. Die Lymphe steht ihrer chemischen Zusammensetzung nach dem Blutplasma oder, falls sie nicht gerinnbar ist, dem Blutserum sehr nahe. Wie dieses besteht sie, der Hauptsache nach, aus einer Lösung von Eiweisskörpern und Chlornatrium in Wasser.

Die Eiweisskörper der Lymphe sind Serumalbumin und Globulin. Die Relation der Gewichtsmengen beider Eiweisskörper zu einander ist wechselnd, ebenso wie im Blutserum, sie ist bei ein und demselben Thier in Blutserum, Lymphe, Chylus nahezu dieselbe. So betrug nach Salvioli (3) bei einem in Fleischverdauung begriffenen Hunde das Globulin im Blutserum 36, im Chylus 43, in der Lymphe 40§ des Gesammteiweisses. Als Bestandtheil der gerinnenden Lymphe ist auch das Fibrin anzuführen oder vielmehr richtiger die Fibringeneratoren von Alex. Schmidt, nämlich Fibrinogen und fibrinoplastische Substanz.

Ausserdem werden als constante Bestandtheile angegeben: a) von organischen Körpern: Dextrose, Seifen, Fette, Cholesterin, Harnstoff, ein diastatisches Ferment, b) von anorganischen: Natrium, Kalium, Calcium, Magnesium, Spuren von Eisen, Chlor, Phosphorsäure, Kohlensäure. Auch Schwefelsäure wird in den Analysen aufgeführt, doch ist es zweifelhaft, ob diese präformirt ist oder nicht erst beim Veraschen aus dem Schwefel des Eiweiss entsteht. Ausserdem enthält die Lymphe Gase gelöst und zwar Kohlensäure, sehr geringe Mengen von Stickstoff und zweifelhafte Spuren von Sauerstoff.

1. Für den Gehalt an Dextrose liegen ältere Angaben von Poiseuille und Lefort (4) sowie neuere von v. Mering (5) vor. P. und L. geben folgende Zahlen für den Zuckergehalt pM in Blut, Chylus, Lymphe.

Digitized by Google

	Arterielles Blut	Inhalt des *Ductus thoracicus*	Halslymphe
Hund am Ende der Verdauung	Spur	1·09	1·66
Pferd } während der Verdauung	1·69	2·20	4·42
Kuh } während der Verdauung	0·55	0·68	0·98
Kuh } während der Verdauung	0·14	1·86	—
Stier } während der Verdauung	0·73	1·23	2·66

v. Mering erhielt weit geringere Schwankungen. Nach ihm beträgt der Zuckergehalt der Lymphe (= Fehling's Lösung reducirende Substanz) zwischen 0·103 und 0·145 % und ist ungefähr ebenso hoch im Blutserum und Chylus, namentlich nimmt der Zuckergehalt nach Fütterung mit Amylaceen nicht zu. v. Mering hat gleichzeitig nachgewiesen, dass die als Zucker angesehene, reducirende Substanz, wenn auch vielleicht nicht ihrer ganzen Menge nach, gährungsfähig und rechtsdrehend ist und mit Kali Zuckerkali bildet. —

2. Der Harnstoffgehalt beträgt nach Würtz (6) in 1000 Thln.

Thier	Fütterung	Blut	Chylus	Lymphe
Hund	Fleisch	0·09	—	0·16
Hund	dto.	—	0·18	—
Kuh	Klee	0·19	0·19	0·19
Stier	Klee, Raps	—	0·19	0·21
Widder	gewöhnl.	0·25	0·28	—
Pferd	dto.	—	—	0·12

Untersuchungen über die quantitative Zusammensetzung liegen in grosser Zahl vor, doch betreffen die auf den Menschen bezüglichen ausschliesslich Krankheitsfälle. H. Nasse (6) erhielt bei zahlreichen Untersuchungen an Hunden, die noch nicht zu Versuchen verwendet waren, im Mittel folgende Werthe für 1000 Thle.

	Hunger	Fleisch-nahrung	Vegetabilische Nahrung
Wasser	954·68	953·70	958·20
Feste Stoffe	45·33	46·80	44·70
Fibrin	0·591	0·716	0·455
Chlornatrium . . .	6·72	6·50	6·77

Etwas abweichend, jedoch immer noch sehr ähnlich, sind die Zahlen für Thiere, welche schon zu Lymphuntersuchungen gedient hatten. Hoppe-Seyler bemerkt übrigens, dass alle diese Zahlen gemäss den angewendeten Methoden nur als annähernde zu betrachten seien.

Für die Lymphe des Pferdes giebt v. Gorup-Besanez folgende Zusammenstellung:

	I. nach Gmelin	II. nach Leuret u. Lassaigne	III. nach Geiger	IV. nach H. Nasse
Wasser	964·30	925·00	983·70	950
Feste Stoffe . . .	35·70	75·00	16·30	50
Fibrin	1·90	3·30	0·40	} 39·11
Albumin	21·70	57·36	6·20	} 39·11
Fett	Spur	—	Spur	0·09
Extractivstoffe . . .	—	—	2·70	4·88
Salze	10·63	14·34	7·00	5·29

Digitized by Google

I., II. und III. stammen aus peripheren Lymphstämmen, IV. aus dem *Ductus thoracicus*.

Besondere Erwähnung verdienen noch die Analysen des Halsstranges junger Pferde von CARL SCHMIDT.

	I.	II.
Wasser	963·93	955·36
Feste Stoffe	36·07	44·64
Organische Substanz . .	28·84	34·99
Anorganische Substanz .	7·22	7·47
Chlornatrium	5·43	5·67
Natriumoxyd	1·50	1·27
Kaliumoxyd	0·03	0·16
SO_3	0·03	0·09
P_2O_5, an Alkali gebunden	0·02	0·02
Erdphosphate	0·22	0·26

Was die menschliche Lymphe betrifft, so liegen, wie bereits erwähnt, nur Beobachtungen in Krankheitsfällen vor. Es genügt, mit Uebergehung zahlreicher älterer Untersuchungen, einzelne Werthe aus den Analysen von HENSEN und DÄHNHARDT (10), sowie von HENSEN (11) anzuführen. — HENSEN und DÄHNHARDT fanden in einem Falle einer Lymphfistel am Oberschenkel folgende Zusammensetzung:

Wasser 987·7. — Feste Stoffe 12·3. — Eiweiss 2·6. — Fett 0·03. — Extractivstoffe 1·28, Asche 8·38.

Die zweite Beobachtung von HENSEN allein bezieht sich auf eine Lymphe, welcher augenscheinlich bedeutende Quantitäten von Chylus beigemischt waren. Dieselbe war durch Beimischung von Blutkörperchen rosenroth gefärbt, die Blutkörperchen senkten sich in 12—36 Stunden und die zu analysirende Flüssigkeit konnte von ihnen getrennt werden. Regelmässig bildeten sich beim Stehen weiche Gerinsel. Aus dem grossen Zahlenmaterial HENSEN's sei hier nur Folgendes angeführt. Die Zahlen bedeuten Procente:*)

	Gewöhnliche Diät	Gewöhnliche Diät	Fettarme Diät	Fettarme Diät
Wasser	93·590	94·076	93·927	94·656
Organische Substanz .	5·615	5·066	5·111	4·642
Asche	0·795	0·858	0·962	0·702
Eiweiss	3·277	2·531	3·308	3·656
Wasserextract . . .	0·492	0·148	1·070	0·204
Alkoholextract . . .	0·201	0·132	0·113	0·178
Fett	1·781	2·153	0·532	0·55 ;
Cholesterin	0·043	0·102	0·089	0·049

Der Einfluss der fettreicheren Nahrung auf den Fettgehalt der Flüssigkeit tritt hier deutlich hervor. Das Alkoholextrat bestand seinem organischen Theil nach grösstentheils aus Zucker und Natriumsalzen von Fettsäuren, in Wasserextrat fand H. nur diastatisches Ferment.

Als embryonale Lymphe bezeichnet RASKE (12) die Flüssigkeit, welche aus zerkleinerten Muskeln von Rinderembryonen durch Abtropfenlassen auf einem Colirtuch gewonnen wurde. Diese Flüssigkeit gerann nicht, enthielt etwa 5½ %

*) Die organischen Substanzen, Eiweiss, Wasserextrat, sind **aschefrei** aufgeführt.

Digitized by Google

Eiweisskörper (Albumin und Globulin), sehr wenig in Alkohol lösliche Substanz, sowie sehr wenig Fett und Cholesterin.

Eine grosse Zahl von Untersuchungen liegt vor über die Gase der Lymphe. Sie sind fast ausschliesslich von dem Gesichtspunkt aus angestellt worden, aus der Vergleichung des CO_2 der Lymphe mit der des Blutes resp. des Blutserums Aufschluss zu erhalten über die fundamentale Frage, ob die Oxydationsvorgänge, welche zur Bildung von Kohlensäure führen, der Hauptsache nach in den Geweben des Körpers ausserhalb der Blutgefässe verlaufen oder im Blute selbst; ob der Sauerstoff des Oxyhämoglobin durch die Capillaren diffundirt oder ob leicht oxydabele Substanzen aus den Geweben in die Blutgefässe übertreten und dort eine Oxydation durch das Blut erfahren. Aus Gründen, deren Erörterung hier zu weit führen würde, sind Schlussfolgerungen derart bisher weder aus der Quantität der Kohlensäure in beiden Flüssigkeiten, noch aus ihrer Spannung möglich. Die bei diesen Untersuchungen ermittelten Thatsachen sollen indessen kurz angeführt werden.

Hammarsten (13) fand die nur durch gleichzeitiges Erwärmen, nicht durch Evacuiren allein, vollständig zu erhaltende Kohlensäure der Lymphe in 9 Versuchen schwankend von 28·50 bis 40·36 Vol.-$\%$ (bei 0°, 1 Meter Hg-Druck) und Sauerstoff fehlte fast völlig. Das Blutserum des venösen Blutes zeigt bei einem erstickenden Thier regelmässig einen etwas höheren CO_2-Gehalt, als die Lymphe desselben Thieres. Tschiriew (14) bestätigt diesen Befund für die Lymphe und das Blutserum des arteriellen Blutes des erstickten Thieres. Ferner zeigte sich der CO_2-Gehalt der Lymphe des erstickten Thieres nicht höher wie beim normalen Thier. Ja, Buchner (15) constatirte sogar eine Abnahme des CO_2-Gehaltes der Lymphe bei der Erstickung, während der CO_2-Gehalt des Blutes zunahm, nahm der der Lymphe ab.

Die CO_2-Spannung der Lymphe ergab sich nach den Versuchen von G. Strassburg (16) etwa um 0·6 bis 1$\%$ kleiner als im venösen Blut und etwa in der Mitte liegend zwischen venösem und arteriellem Blut. Dasselbe fand Gaule (17) beim erstickten Thier, dagegen war die CO_2-Spannung des Blutserums bei erstickten Thieren gleich oder geringer wie in der Lymphe desselben Thieres

Die Quantität der Lymphe, die man aus durchschnittenen Lymphgefässen erhält, ist auch bei gleicher Grösse der Versuchsthiere äusserst wechselnd, ohne dass die Ursachen hierfür durchweg klar erkannt sind. Als sichergestellt kann nur angesehen werden, dass ihre Menge gesteigert wird durch Unterbindung der Venen des zugehörigen Bezirkes [Thomsa (18), Emminghaus (19)], durch aktive und passive Bewegungen [Lesser (20)] der zugehörigen Extremität, durch die Verdauung, letzteres namentlich in Bezug auf den Chylus. Sie hängt ferner nach Nasse von der Art der Nahrung ab; bei Fütterung mit Fleisch wurden vom Hund rund 36$\%$ mehr Lymphe erhalten als nach Fütterung mit Kartoffeln und 54$\%$ mehr als beim Hungern.

Physiologische Bedeutung. — Die Lymphe ist ohne Zweifel ein aus den Blutgefässen in die Gewebe ausgetretenes Filtrat und Diffusat, das naturgemäss, entsprechend der Zusammensetzung des Blutplasma's aus leichter und schwerer filtrirbaren und diffundirbaren Substanzen, dem ursprünglichen Blutplasma nicht vollständig gleicht. Dem Lymphgefässsystem fällt die Aufgabe zu, dieses noch sehr wohl für den Körper verwerthbare Filtrat dem Blute aufs Neue zuzuführen.

Anhangsweise sei hier noch der von Preusse (20) analysirte Inhalt einer

Digitized by Google

Lymphcyste erwähnt; die procentische Zusammensetzung derselben zeigt eine unverkennbare Aehnlichkeit mit der von HENSEN analysirten Lymphe des Menschen, abgesehen vom Fettgehalt. 100 Thle. Gewichtstheile derselben enthielten 4·365 feste Stoffe, wovon 3·4925 organisch, 0·8125 unorganisch. Von der organischen Substanz war 3·365 Eiweiss.

Der Chylus, durch Anschneiden des *Ductus thoracicus* bei einem in lebhafter Verdauung namentlich fettreicher Nahrung begriffenen Thiere erhalten, unterscheidet sich schon äusserlich sehr wesentlich von der Lymphe durch sein milchweises Ansehen. Dasselbe rührt, wie die mikroskopische Untersuchung zeigt, von zahlreichen Fettkörnchen her, deren Grösse von unmessbarer Feinheit bis zur deutlichen Tröpfchenform variirt. Wie die eigentliche Lymphe enthält auch der Chylus ausserdem Lymphzellen.

Den grösseren Fettgehalt ergiebt auch die chemische Untersuchung, im Uebrigen ist ein Unterschied von der Lymphe nicht vorhanden. Auch nach Fütterung mit Fettsäuren enthält der Chylus überwiegend Neutralfett (J. MUNK) neben sehr wenig Fettsäuren und Seifen. Unter gewissen nicht näher bekannten abnormen Bedingungen kann sich Chylus dem Harn beimischen, demselben Fettgehalt und milchiges Ansehen ertheilend, »Chylurie«. E. SALKOWSKI.

Register zu Band VI.

Kohlenhydrate 1
Eigenschaften der Kohlenhydrate 16
Vorkommen und Entstehung ders. 18
Constitution ders. 19
Moleculargrösse ders. . 22
Darstellung ders. 24
Versuche zur Synthese ders. 25
Optisches Drehungsvermögen ders. 26
Uebersicht der einzelnen Kohlenhydrate . . . 31
Monosaccharide oder Glycosen 32
Dextrose, Traubenzucker, Glycose oder Glucose par excellence, Stärkezucker, Krümelzucker, Honigzucker 33
Verbindungen d. Dextrose mit Basen 44
Kaliumdextrosat . . . 44
Natriumdextrose . . . 44
Dextrose-Baryt 44
Calciumdextrosat . . . 45
Dextrose-Magnesia . . 45
Dextrose-Bleioxyd oder Bleidextrosat 45
Kupferdextrosat . . . 45
Verbindungen mit Säuren 45
Tetra-Dextrose-Schwefelsäure 45
Dextrose-Trischwefelsäure 45
Dextrose-Tetra-Schwefelsäure 45
Dextrose-Nitrat, Nitro-Dextrose 45
Dextrose-Phosphorsäure . 45
Dextrose-Diacetat . . . 46
Dextrose-Triacetat . . . 46
Dextrose-Penta- oder Hexacetat 46
Diglycose-Octacetat . . 46
Dextrose - Monochlorhydrin-Tetracetat oder Acetochlor-hydrose 46
Dextrose - Dichlorhydrin-Triacetat, Tri-Aceto-dichlor-Dextrose . . . 46
AetherartigeVerbindungen 46
Diäthyldextrose . . . 46
Künstliche Glycoside . 46
Verbindungen mit Hydrazinderivaten 47
Dextrose - Phenylhydrazin 47
Phenyl-Dextrosazon . . 47
Isoglycosamin 47
o-Tolyl-Dextrosazon . . 47
p-Tolyl-Dextrosazon . . 47
Phenyl-Dextrosazon-Carbonsäure 47
Verbindungen mit aromatischen Aminen 47
Dextroso-o-Diamidobenzol 48
Anhydro-Dextroso-o-Diamidobenzol 48
Di-Dextroso-o-Diamidobenzol 48
Dextroso-m-p-Diamidotoluol 48
Di-Dextroso-m-p-Diamidotoluol 48
Dextroso-γ-Diamidobenzoesäure 48
Verbindungen mit Salzen 48
Dextrose-Kochsalz . . 48
Dextrose-Bromnatrium . 48
Verbindungen mit Cyanwasserstoff 48
Analytische Bestimmung der Dextrose 49
Lävulose, Fruchtzucker, Linksfruchtzucker, Schleimzucker, Syrupzucker, Chylariose, Mannitose . . 60
Natrium-Lävulosat . . 63
Calcium-Lävulosat . . 63
Lävulose-Wismuth . . 63
Phenyl-Lävulosazon . . 63
Analytische Bestimmung der Lävulose 64
Invertzucker 65
Galactose, Lactose, Lactoglycose 68
Phenyl-Galactosazon . . 68
Galactose-Phenylhydrazin 69
Galactose-Pentacetat . . 69
Galactose-Anilid . . . 69
Isonitrosogalactose . . 69
Sorbose 69
Phenyl-Sorbosazon . . 70
Phlorose 70
Crocose, Crocinzucker, Safranzucker 71

Digitized by Google

Lokaose 71
Eukalyn 71
Holzzucker, Xylose . . 71
Cerebrose 71
Tabacose 71
Carminzucker 71
Indiglycin, Indiglucin . 71
Di-Saccharide oder Saccharosen . . . 71
Rohrzucker 72
Darstellung des Zuckers im Grossen aus Zuckerrohr 73
Rübenzucker-Fabrikation 74
Eigenschaften des Rohrzuckers 81
Rohrzucker-Kali . . . 89
Rohrzucker-Natron . . 89
Baryumsaccharate . . . 89
Monostrontiumsaccharat . 89
Distrontinmsaccharat . . 89
Tricalcinmsaccharat . . 89
Dicalciumsaccharat . . 89
Monocalciumsaccharat . 89
Tribleisaccharat . . . 90
Dibleisaccharat . . . 90
Eisensaccharat 90
Kupfersaccharat . . . 90
Rohrzucker-Monoacetat . 90
Rohrzncker-Tetracetat . 90
Rohrzucker-Hexacetat . 90
Rohrzucker-Heptacetat . 90
Rohrzucker-Octacetat . . 90
Rohrzucker-Hexabenzoat 90
Reactionen des Rohrzuckers 90
Quantitative Bestimmung des Rohrzuckers . . . 91
Milchzucker, Lactose, Lactobiose 94
Milchzucker-Tetracetat . 96
Milchzucker-Hexacetat . 96
Milchzncker-Octacetat . 96
Milchzucker-Natrium . . 97
Milchzucker-Kalium . . 97
Milchzncker-Calcinm . . 97
Milchzucker-Barynm . . 97
Milchzucker-Blei . . . 97
Phenyllactosazon . . . 97
Reactionen des Milchzuckers 97
Quantitative Bestimmung 97
Maltose 98
Maltose-Natrium . . . 99
Maltose-Calcium . . . 99
Maltose-Strontium . . . 99
Maltose-Baryum . . . 99
Maltose-Monoacetat . . 99
Maltose-Octacetat . . . 99
Phenylmaltosazon . . . 99
Malto-γ-Diamidobenzoësäure 99
Trehalose, Mycose . . 99
Melezitose 100
Cyclomose 100
Parasaccharose 100
Poly-Saccharide . . 100
Krystallisirende Poly-Saccharide 100
Raffinose, Melitose, Melitriose, Raffinotriose, Raffinohexose 101
Melitose 102
Gentianose 102
Lactosin 103
Saccharo-Colloïde . . 103
Stärke, Satzmehl, Amylum, Amidam . . . 106
Stärke-Kalium . . . 113
Stärke-Natrium . . . 113
Umwandlnng der Kohlenhydrate in Fett . . . 113
Verbindungen der Stärke 114
Stärke-Triacetat . . . 114
Qualitativer Nachweis der Stärke 114
Quantitative Bestimmung der Stärke 115
Lösliche Stärke, Amylodextrin 117
Dextrin 118
Maltodextrin 118
Diglycose 118
Glycosan, Glucosan . 119
Dextran 119
Gallisin 119
Gallisin-Hexacetat . . 120
Gallisin-Kalium . . . 120
Gallisin-Baryt . . . 120
Gallisin-Bleiozyd . . 120
Weingummi 120
Glycogen 120
Glycogen-Dinitrat . . 122
Glycogen-Mononitrat . 122
Glycogen-Triacetat . . 122
Glycogen-Baryt . . . 122
Glycogen-Bleioxyd . . 122
Quantitative Bestimmung 123
Amyloïd 123
Achrooglycogen . . . 123
Thierisches Gummi . . 123
Lichenin 123
α-Amylan 124
β-Amylan 124
Inulin 124
Inulin-Natrium . . . 126
Inulin-Kalium . . . 127
Inulin-Triacetat . . . 127
Inulin-Tetracetat . . . 127
Innlin-Pentacetat . . . 127
Innlin-Hexacetat . . . 127
Inulin-Heptacetat . . 127
Inuloïd 127
Lävulin, Levulin, Synanthrose 127
Lävulin-Baryt 127
Lävulin-Bleioxyd . . . 127
Lävulosan, Saccharid . 128
Triticin 128
Irisin 128
Sinistrin, Scillin . . . 128
Lävulan 129
α-Galactan 129
β-Galactan 129
β-Galactan-Triacetat . 130
Paragalactan 130
Paragalactan-Triacetat . 130
γ-Galactan 130
δ-Galactan, Gelose . . 130
Gummi aus Hefe . . 130
Carragheenschleim . . 130
Gummi arabicum, Arabin, Arabinsäure, Metapectinsäure 132
Kirschgummi, Cerasin . 133
Bassorin 134
Pararabin 134
Pflanzenschleim . . . 135
Leinsamenschleim . . 136
Flohsamenschleim . . 136
Salepschleim 136
Althaeaschleim . . . 136
Quittenschleim . . . 137
Everniin 137
Holzgummi 137
Cellulose der Pflanzen, Zellstoff, Holzfaser . 138
Cellulosetrinitrat . . . 143
Cellulosetetranitrat . . 143
Cellulosepentanitrat . . 143
Cellulosehexanitrat . . 143
Pyroxylin, Schiessbaumwolle 144
Collodinmwolle, Colloxylin 144
Tunicin, thierische Cellulose 144
Paramylon 145
Lignin 146
Kork 147
Pectinkörper 148
Pectose 148
Pectin 148
Pectinsäuren 149
Arabinose, Pectinose, Arabinzucker, Pectinzucker 150
Cerasinose 152
Methylenitan, Formose, Polymerisirter Formaldehyd 152
Phenose 153
Inosit, Phaseomannit, Nucit 154
Dambose 156
Dambonit 156
Bornesit 156
Matezit 156
Matezo-Dambose . . 156
Scyllit 156
Qnercin 157
Bergenin 157
Isodulcit, Rhamnodulcit, Hesperidinzncker, Rhamnose 157
Qnercit, Eichelzucker . 158
Quercitäther 159
Quercitan 159
Pinit 159
Sennit, Cathartomannit . 160
Chinovit, Chinovinzucker 160

Digitized by Google

Mannit, Mannazucker . 161
Mannitäther 165
Mannitan, Mono-Anhydro-Mannit 165
Mannid, Isomannid, Di-Anhydro-Mannit . . 166
β-Mannid 167
Dulcit, Dulcose, Dulcin, Melampyrit, Evonymit 167
Dulcitan 167
Dulcitamin 169
Perseït 169
Sorbit 169
Arabit 170
Acrose 170
α-Phenylacrosazon . . 171
α-Acrosamin 171
β-Phenylacrosazon . . 171
Isoglycosamin 171
Saccharin 176
Saccharinsäure . . . 177
Saccharon 177
Isosaccharin, Maltosaccharin 178
Metasaccharin 178
Glyconsäure, Gluconsäure, Dextronsäure, Glycogensäure 180
Galactonsäure, Lactonsäure, Isodiglycoläthylensäure 182
Arabinosecarbonsäure . 183
Mannitsäure 184
Arabonsäure 184
Zuckersäure 185
Zuckerlactonsäure, Saccharo-Lactonsäure . . . 186
Schleimsäure, Milchzuckersäure 188
Chlormuconsäurechlorid 189
Chlormuconsäure . . . 190
Hydromuconsäure . . . 190
Dibromadipinsäure . . 190
Brombydromuconsäure . 190
Oxyhydromuconsäure . 190
Dioxyadipinsäure . . 190
Tribromadipinsäure . . 190
Trioxyadipinsäure . . 190
Tetrabromadipinsäure . 190
Muconsäure 191
Paraschleimsäure . . . 192
Isozuckersäure . . . 193
Metazuckersäure . . . 194
Metazuckersäure-Doppellacton 194
Parazuckersäure . . . 194
Glycuronsäure 194
Glycuronsäure - Lacton, Glycuronsäure-Anhydrid 195
Trichloräthyl-Glycuronsäure, Urochloralsäure 196
Trichlorbutyl-Glycuronsäure, Urobutylchloralsäure 196
Trimethylcarbinol-Glycuronsäure 197
Dimethyl-Aethylcarbinol-Glycuronsäure . . . 197
Campho-Glycuronsäure . 197
Orthonitrobenzyl-Glycuronsäure, Uronitrotoluolsäure 197
Chinätonsäure 197
Euxanthinsäure, Euxanton-Glycuronsäure . . 197
Kohlenoxydkalium . . 198
Hexaoxybenzol, Trihydrocarboxylsäure . . . 202
Tetroxychinon, Dibydrocarboxylsäure, Rhodizonsäure 202
Dioxydichinoyl, Carboxylsäure 203
Dioxychinontolazin . . 204
Dichinoyltolazin . . . 204
Trichinoylhydrat, Oxycarboxylsäure 205
Benzoltritolazin . . . 206
Krokonsäure 206
Hydrokrokonsäure . . 208
Krokonsäurehydrür . . 208
Thiokrokonsäure . . . 209
Krokonaminsäure . . 209
Krokonsäure-Phenylhydrazid 209
Krokonsäure-Dianilid . 209
Krokonsäure-Tolazin . 210
Leukonsäure 210
Leukonpentoxim . . . 211
Leukonditolazin . . . 211
Leukonditolazin-Phenylhydrazid 211
Kohlenstoff 215
Diamant 218
Graphit 221
Graphitsäure 224
Pyrographitoxyd, Pyrographitsäure 225
Organischer oder amorpher Kohlenstoff . . 225
Steinkohle 226
Cokes, Kokes, Kohks, Coaks 228
Gaskohle, Retortenkohle 229
Glanzkohle 229
Holzkohle 230
Russ, Kienruss, Lampenruss 233
Animalische Kohle, Thierkohle, Knochenkohle, Blutkohle 234
Kohlenstoffhydrat . . 235
Kohlenoxyd 235
Kohlensäure - Anhydrid, Kohlendioxyd . . . 240
Kohlenoxychlorid, Carbonylchlorid, Phosgen 252
Bromkohlenoxyd . . . 253
Chlorameisensäure, Chlorkohlensäure 253
Cyanameisensäure, Cyankohlensäure 255
Paracyanameisensäure . 255
Kohlenoxysulfid, Carbonylsulfid 256
Kohlensulfid 258
Kohlensesquisulfid . . 259
Pentakohlensulfid . . . 259
Schwefelkohlenstoff, Kohlendisulfid, Schwefelalkohol 259
Trithiokohlensäure . . 268
Chlorschwefelkohlenstoff, Kohlenstoffsulfochlorid, Sulfocarbonylchlorid, Thiocarbonylchlorid . 269
Chlorsulfoform . . . 270
Selenkohlenstoff . . . 270
Carbaminsäure, Amidoameisensäure 271
Thiocarbaminsäure . . 271
Dithiocarbaminsäure . . 271
Thiocarbaminsulfid, Thiuramsulfid 271
Thiocarbamindisulfid, Thiuramdisulfid . . . 272
Kohlenwasserstoffe . . 272
Gesättigte oder Grenzkohlenwasserstoffe, Darstellung 274
Allgemeine Eigenschaften der Grenzkohlenwasserstoffe 275
Normales Octan . . . 276
Normal-Octylverbindungen 276
Iso-Octan, Diisobutyl, Isopropylisoamyl . . . 277
Normal-Nonan . . . 277
Normal-Nonylverbindungen 277
Isobutyl-Isoamyl . . . 277
Dekane 277
Normal-Dekan 277
Diisoamyl 278
Hexylisobutyl 278
Diamyle 278
Trichlordekan 278
Dibromdekan 278
Tetrabromdekan . . . 278
Diamylendibromid . . 278
Cetylverbindungen . . 278
Myricylverbindungen . 278
Ungesättigte Kohlenwasserstoffe . . . 278
Alkylene, Olefine . 279
Normales Octylen, Caprylen 279
Symmetrisches Diisopropyläthylen 279
Diisobutylen 279
Nonylene 280
Normales Dekylen . . 280
Diisoamylen 280
Undekylene 280
Duodekylen 280
Tetradekylen 280
Ceten 280
Octadekylen 280
Dihexylen 280
Triisobutylen 286

Digitized by Google

Triamylen 280
Tetraamylen 280
Ceroten 280
Melen 280
Acetylene 280
Polyacetylenverbindungen 280
Diacetylendicarbonsäure 280
Diacetylenmonocarbonsäure 281
Diacetylen 281
Dijoddiacetylen 281
Tetraacetylendicarbonsäure 281
Kohlenwasserstoffe mit ringförmigen Kohlenstoffketten 282
Normales Amylbenzol 282
Isoamylbenzol 282
Diäthyltoluol 282
α-Dimethylpropylbenzol 282
Isobutyltoluole 282
Aethylpropylbenzol 283
Symmetrisches Methyldiäthylbenzol 283
Symmetrisches Dimethylpropylbenzol 283
Laurol 283
Pentamethylbenzol 283
Isohexylbenzol 283
Isoamyltoluole 284
p-Normaldipropylbenzol 284
p-Normalpropyl-isopropylbenzol 284
p-Diisopropylbenzol 284
Symmetrisches Triäthylbenzol 284
Methyläthylpropylbenzol, Aethylcymol 284
Dimethyldiäthylbenzol 284
Hexamethylbenzol, Melliten 284
Heptylbenzol 285
Symmetrisches Methyldipropylbenzol 285
Isoamylxylol 285
Normal-Octylbenzol 285
Diisobutylbenzole 285
Tetraäthylbenzol 285
Diisoamylbenzol 285
Hexaäthylbenzol 285
n-Hexadecyl- oder Cetylbenzol 285
n-Octadecylbenzol 285
Styrol, Vinylbenzol 286
Allylbenzol 286
Isoallylbenzol 286
Phenylbutylen 286
Butenylbenzol 286
Isobutenylbenzol 286
Amenylbenzol 286
Isoamenylbenzol 286
Isohexenylbenzol 286
p-Isopropylvinylbenzol 286
p-Isopropyl-o-Nitrovinylbenzol 286
p-Isopropylallylbenzol 287
p-Isopropylbutenylbenzol 287
Petroleum, Naphta-, Erd-, Stein-, Mineralöl 287
Cymogen 287
Rhydolin 287
Petroläther 287
Petroleumbenzin 287
Ligroin 287
Brennpetroleum 287
Vaselin 287
Paraffin 287
Solaröl 287
Naphtene 288
Petroleumsäuren (Naphtencarbonsäuren) 289

Kupfer 289
Geschichtliches 289
Vorkommen 292
Metallurgische Gewinnung des Kupfers 293
Eigenschaften 305
Kupferlegirungen 307
Kupferquadrantoxyd 308
Kupferoxydul, Cuprooxyd 308
Kupferoxydulhydrat, Cuprohydroxyd 309
Kupferoxyd, Cuprioxyd 310
Kupferoxydhydrat, Cuprihydroxyd 311
Bremerblau, Bremergrün 312
Kalk- oder Neuwiederblau 312
Bergblau 312
Kupfersesquioxyd, Kupfersäure 312
Kupferoxyduloxyd 312
Kupferdioxyd, Kupfersuperoxyd 313
Kupfersulfür, Cuprosulfid 313
Kupfersulfid, Cuprisulfid 314
Kupferpolysulfide 315
Kupferoxysulfide 315
Kupferselenür, Cuproselenid 315
Kupferselenid, Cupriselenid 315
Kupfertellurid, Cupritellurid 315
Wasserstoffkupfer 316
Stickstoffkupfer 316
Phosphorkupfer 316
Dicuprophosphid 316
Tricuprophosphid 317
Hexacuprophosphid 317
Arsenkupfer 317
Kieselkupfer, Kupfersilicid 318
Kupferchlorür, Cuprochlorid 318
Kalium-Kupferchlorür 319
Kupferchlorid, Cuprichlorid 320
Ammonium-Kupferchlorid 320
Kupferoxychloride 320
Kupferbromür, Cuprobromid 322
Kupferbromid, Cupribromid 322
Kupferoxybromid 322
Kupferjodür, Cuprojodid 322
Kupferjodid, Cuprijodid 323
Kupferfluorür 323
Kupferfluorid 323
Kupferoxyfluorid 323
Kaliumkupferfluorid 324
Aluminiumkupferfluorid 324
Cuprosiliciumfluorid 324
Cuprisiliciumfluorid 324
Kupferfluoborat 324
Unterchlorigsaures Kupfer, Cuprihypochlorit 324
Chlorsaures Kupfer, Cuprichlorat 324
Ueberchlorsaures Kupfer, Cupriperchlorat 324
Bromsaures Kupfer 324
Jodsaures Kupfer 325
Ueberjodsaures Kupfer 325
Salpetrigsaures Kupfer, Cuprinitrit 325
Salpetrigsaures Kalium-Kupfer 326
Salpetersaures Kupfer 326
Cupro-Cuprisulfit 327
Cuproammoniumsulfit 328
Cuprokaliumsulfit 329
Cuprothiosulfat 329
Kalium-Cuprothiosulfat 329
Ammonium-Cuprocuprithiosulfat 329
Schwefelsaures Kupfer, Cuprisulfat, Kupfervitriol, cyprischer Vitriol 330
Basische Kupfersulfate 333
Kaliumkupfersulfat 334
Ammoniumkupfersulfat 334
Ferrocuprisulfat, Doppelvitriol, Salzburger Vitriol 335
Kobaltkupfersulfat 335
Bleikupfersulfat 335
Cuprihyposulfat, unterschwefelsaures Kupfer, Cupridithionat 335
Cuprotetrathionat 336
Cuproselenit 336
Cupriselenit, selenigsaures Kupferoxyd 336
Cupriselenat 336
Cupritellurit 336
Cupritellurat 336
Basisches Cuprichromat 336
Cupridichromat 336
Kaliumcuprichromat 337
Bleicuprichromat 337
Kieselsaures Kupfer 337
Kupferammoniumsilicat 337
Kohlensaures Kupfer 337
Edler Grünspan 338
Mineralgrün 338
Braunschweiger Grün 338
Kalium-Kupfercarbonat 339
Unterphosphorigsaures Kupfer 339
Phosphorigsaures Kupfer 339
Orthophosphorsaures Kupfer 339
Dikupferphosphat 339

Digitized by Google

Monokupferphosphat . 340
Basische Knpferorthophosphate 340
Pyrophosphorsaures Kupfer 340
Pyrophosphorsaures Kupfer-Kalium 340
Metaphosphorsanres Kupfer 340
Metaphosphorsanres Knpfer-Ammonium 341
Arsenigsaures Kupfer . 341
Arsensaures Knpfer . . 341
Antimonigsaures Kupfer 342
Antimonsaures Kupfer . 342
Borsaures Kupfer . . 342
Kupfersulfotellurit . . 343
Cuprosulfohypophosphit 343
Dicuprosulfohypophosphit 343
Cuprisulfohypophosphit . 343
Cuprosulfophosphit . . 343
Dicuprisulfophosphat . 343
Cnprosulfarsenit . . . 343
Cuprisulfarsenit . . . 343
Cuprosulfarseniat. . . 344
Cuprisulfarseniat . . . 344
Cuprosulfantimonit . 344
Cuprosulfantimoniat . . 344
Kupfersulfocarbonat . . 344
Knpferammoniakverbindungen 344
Kupferammoniak . . . 345
Cuproammoniumoxyd . 345
Cupriammoniumhydroxyd 345
Cupriammoniumsulfid . 345
Cuproammoniumsalze . 346
Cupriammoniumsalze . 346
Analytisches Verhalten des Kupfers . . 349

Lactone u. Lactonsäuren 357
Bildungsweisen . . . 361
Allgemeine Eigenschaften 365
Chemische Umsetznngen 365
Butyrolacton 367
Valerolacton 368
Monochlorvalerolacton . 368
Monobromvalerolacton . 369
Dibromvalerolacton . . 369
Chlordibromvalerolacton 369
Cyanvalerolacton . . 369
β-Methylhutyrolacton . 369
Caprolacton 369
Isocaprolacton . . 370
α-Methylvalerolacton . 371
β-Methylvalerolacton . 371
α-Aethylbutyrolacton . 371
Caprodeltalacton . . . 372
Normales Heptolacton . 372
Isoheptolacton . . . 372
α-Aethylvalerolacton . 372
Isooctolacton 372
α-Aethyl-β-Methylvalerolacton 372
γ-Diäthylhutyrolacton . 373
Bromoctolacton . . . 373
Trihromoctolacton . . 373
Decyllacton (Hexylbutyrolacton 373
α-Aogelicalacton . . . 373
β-Angelicalacton . . . 374
Terelacton 374
α-Aethylangelicalacton . 374
Mesitonsäureanhydrid . 374
Campholacton . . . 374
Mesitenlacton 375
Phenylbutyrolacton . . 375
Phenylvalerolacton . . 375
Piperhydrolacton . . 376
Oxyoctolacton . . . 376
Cornicularlacton . . . 376
Dihydrocornicularlacton 376
Isodihydrocornicularlacton 376
Diphenylvalerolacton . 377
o-Nitrophenylmilchsäure-Betalacton 377
m-Nitrophenylmilchsäure-Batalacton 377
p-Nitrophenylmilchsäure-Betalacton 377
Phenyloxycaprolacton . 378
Dextrosecarbonsäurelacton 378
Lävulosecarbonsänrelacton 379
Butyrolactoncarbonsäure 379
Paraconsäure 379
Glutolactonsäure . . . 379
Methylglutolactonsäure 380
Valerolactoncarbonsäure 380
Methylparaconsäure . 380
Trichlormethylparaconsäure 381
Aethylparaconsäure . . 381
Terebinsäure 381
α-Chlorterebinsäure . . 382
β-Chlorterebinsäure . . 382
β-Bromterehinsänre . . 382
Oxyterebinsäure . . . 382
Caprolactoncarbonsäure 383
Isopropylparaconsäure . 383
Terpenylsänre . . . 383
Isobutylparaconsäure . 384
Isobutylmethylparaconsäure 384
Hexylparaconsäure . . 384
Phenylparaconsäure . . 384
Phenylhomoparaconsäure 384
Phenylisohomoparaconsäure 385
Phenylvalerolactoncarbonsäure 385
Carboxylcornicularlacton 385
Aconsänre 386
Muconsäure 386
Dichlormuconsäure . . 386
Dichlormuconsäurechlorid 387
Terehilensäure . . . 387
Chlorterebilensäure . . 387
Ketolactonsäure . . . 387
Camphansänre, Camphlactoncarbonsäure . . 387
Mesitenlactoncarbonsäure, Isodehydracetsäure . . 388
Caprolactondicarbonsäure 389
Isocitronensäurelacton . 390
Saccharon 390
Metazuckersäuredilacton 390
Nonodilacton 391
Dibromnonodilacton . 391
Dibenzoylbernsteinsäure-monolacton 391
Dibenzoylbernsteinsäure-dilacton 391

Lanolin 392

Lanthan 394
Vorkommen 394
Eigenschaften . . . 395
Gewinnung des Lanthanoxyds 395
Lanthanoxyd 396
Lanthanhydroxyd . . 396
Lanthansuperoxyd . . 396
Lanthansulfid 396
Lanthanchlorid . . . 396
Lanthanoxychlorid . . 397
Lanthangoldchlorid . . 397
Lanthanbromid . . . 397
Lanthangoldbromid . . 397
Lanthanfluorid . . . 397
Kohlenstofflanthan . . 397
Lanthanhypochlorit . . 397
Lanthanchlorat . . . 397
Lanthanperchlorat . . 397
Lanthanjodat 397
Lanthanperjodat . . . 397
Lanthannitrat 397
Ammonium - Lanthannitrat 397
Lanthansulfit 397
Lanthansulfat 397
Lanthankaliumsulfate . 398
Lanthanammoniumsulfat 398
Lanthanhyposulfat, unterschwefelsaures Lanthan 398
Lanthanseleniat . . . 398
Lanthankaliumseleniat . 398
Lanthanammoniumseleniat 398
Lanthanchromat . . . 398
Lanthanphosphit . . 399
Lanthanorthophosphat . 399
Lanthanpyrophosphat . 399
Lanthanmethaphosphat . 399
Lanthanarsenit . . . 399
Lanthanarseniat . . . 399
Lanthanborat . . . 399
Lanthansilicat . . . 399
Lanthancarbonat . . . 399
Reactionen der Lanthansalze 399
Quantitative Bestimmung des Lanthans . . . 400

Legirungen 400
Allgemeines 400
Krystallisation . . . 403
Dichtigkeit 403
Farbe 404
Härte, Dehnbarkeit . . 404
Festigkeit 405
Schmelzharkeit . . . 405
Saigerung 406

Digitized by Google

Ausdehnung 407
Leitungsfähigkeit f. Wärme und Elektricität . . 407
Chemische Eigenschaften 408
Herstellung der Legirungen 409
Amalgame 409
Hydrüre 410

Leuchtgas 411
Geschichtliches . . . 411
Steinkohlengas . . . 413
Holzgas 435
Torfgas 437
Oel- oder Fettgas . . 437
Wassergas 440
Natürliches Gas . . . 442

Licht 443
Bestimmung der Brechungsindices . . . 447
Beziehung zwischen Brechungsindex und Wellenlänge 453
Beziehung zwischen Brechungsindex und Diehte 455
Refraetion der Gemisehe 461
Moleculare Refraction . 463
Dispersion 476
Drehung 479
Methoden zur Bestimmung der Drehung . . . 481
Körper mit Drehungsvermögen. Gewinnung und physikalische Eigenschaften derselben . 485
Einfluss der Temperatur auf das Drehungsvermögen 491
Dipersion der Polarisationsebene 492
Einfluss der Concentration auf das Drehungsvermögen 495
Beziehungen der Drehungen chemiseh verwandter Körper . . 503

Lithium 509
Geschichtliehes . . . 509
Vorkommen 510
Darstellung 510
Darstellung des Metalls 513
Eigenschaften 513
Atomgewicht 514
Lithiumoxyd, Lithion . 515
Lithiumhydroxyd . . . 515
Lithiumsuperoxyd . . 515
Lithiumsulfid 515
Lithiumsulfhydrat . . 515
Lithiumpolysulfide . . 516
Lithiumphosphid . . . 516
Lithiumchlorid . . . 516
Lithiumbromid . . . 517
Lithiumjodid 517
Lithiumfluorid 517
Lithium-Antimonfluorid . 517
Borfluorlithium . . . 517
Kieselfluorlithium . . 517
Lithiumhypochlorid . . 517
Lithiumchlorat . . . 517
Lithiumperchlorat . . 517
Lithiumbromat . . . 517
Lithiumjodat 517
Lithiumperjodat . . . 518
Lithiumnitrat 518
Lithiumnitrit 518
Lithiumsulfit 518
Lithiumdithionat . . . 518
Lithiumsulfat 518
Lithiumbisulfat . . . 519
Kaliumlithiumsulfat . . 519
Ammoniumlithiumsulfat 519
Chromtrilithiumsulfat . 519
Lithiumselenit 519
Lithiumselenat . . . 519
Lithiumtellurat . . . 520
Lithiumtellurit . . . 520
Lithiumchromat . . . 520
Lithiumdiehromat . . 520
Lithiumcarbonat . . . 520
Lithiumhypophosphit . 521
Lithiumhypophosphat . 521
Lithiumorthophosphat . 521
Lithiumorthophosphat, saures 521
Lithiumpyrophosphat . 521
Lithiumpyrophosphat, saures 522
Lithiummetaphosphat . 522
Ammoniumlithiumphosphat 522
Kaliumlithiumpyrophosphat 522
Lithiumborat 522
Lithiumsilicate . . . 522
Aluminiumlithiumsilicate 522
Lithiumultramarin . . 523
Lithiummetaantimonat . 523
Lithiumsulfarsenat . . 523
Lithiumpyrosulfarsenit . 523
Analytisches Verhalten 523

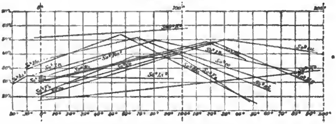
Lösungen 524
Allgemeiner Einfluss von Temperatur, Druck und chemischer Zusammensetzung auf d. Löslichkeit 525
Sättigungstemperatur . 526
Kryohydrate 527
Methoden der Löslichkeitsbestimmung . 527
Abhängigkeit zwischen Löslichk. u. Temp. . 529
Graphische Darstellung 530
Abhängigkeit zwischen Löslichk. u. Druck 535
Einfluss des Aggregatzustandes auf die Löslichkeit 536
Beziehung zwischen Löslichk. u. Schmelzpunkt 537
Einfluss d. Molekularvolumen 538
Einfluss d. Zusammensetzung d. Lösungsmittels 539
Colloide u. Krystalloide 539
Beziehungen zwischen Constitution und Löslichkeit 540
Regelmässigkeiten bei organischen Verbindungen 542
Löslichk. von Salzen in Gemischen zweier Flüssigkeiten 543
Lösungen von Flüssigkeiten in einander . . 545
Löslichkeit von Salzgemischen 546
Uebersättigung . . . 548
Dichte von Lösungen u. Volumänderung beim Lösen 553
Abhängigkeit der spec. Gewiehte von Salzlösungen von den darin enthaltenen Substanzen 557
Volumenänderungen bei der Neutralisation . . 561
Compressibilität der Lösungen 561
Ausdehnung von Lösungen 562
Contractionsdruck resp. Dilatationszug . . . 563
Specifische Wärme . . 564
Innere Reibung der Lösung 568
Elektrische Leitung . . 574
Verhalten gemischter Lösungen 579
Temperatur des Dichtemaximums 581
Gefrierpunktsänderungen 582
Molekulare Gefrierpunktserniedrigung 586
Spannkraft der Dämpfe aus Lösungen . 594
Spannkräfte von Salzlösungen 595
Constitution der Lösungen. Zustand der Salze in Lösungen 605
Lösungen im Allgemeinen 605
Verdünnte Lösungen . 608

Lymphe 614
Physikalische Eigenschaften 615
Chemische Zusammensetzung 615
Quantität der Lymphe . 618
Physiologische Bedeutung 618
Chylus 619

Digitized by Google

Druckfehlerverzeichniss.

Band II. Seite 448, Zeile 13 v. u. statt 16600 lies 10600.
„ V. „ 246, „ 3 v. u. statt LADENBURG lies HOFMANN.
„ VI. „ 63, „ 24 v. o. statt Natrium-Lävulosät lies Natrium-Lävulosat.
„ VI. „ 180, „ 21 v. o. statt pag. 182 lies pag. 184.
„ VI. „ 271, Seitentitel statt Kohlenwasserstoffe lies Kohlenstoff.
„ VI. „ 412, Zeile 13 v. u. statt Anehol lies Anethol.
„ VI. „ 541, fehlt die untenstehende Figur:



Digitized by Google

Breslau, Eduard Trewendts Buchdruckerei (Setzerinnenschule).

Digitized by Google

Digitized by Google

UNIVERSITY OF MICHIGAN
3 9015 07599 7075

Digitized by Google

Digitized by Google